(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2004年1月8日(08.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 2004/003085 A1

(51) 国際特許分類7: C09B 67/00, 67/20, 67/46, G02B 5/20

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2003/008069

(22) 国際出願日:

2003 年6 月26 日 (26.06.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-186839 2002年6月26日(26.06.2002) JР 特願2002-186840 2002年6月26日(26.06.2002) JР

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): サカ タインクス株式会社 (SAKATA INX CORP.) [JP/JP]: 〒550-0002 大阪府 大阪市 西区江戸堀 1 丁目 2 3 番 37号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加野 仁紀

(KANO, Masanori) [JP/JP]; 〒550-0002 大阪府 大阪 市 西区江戸堀1丁目23番37号 サカタインクス 株式会社内 Osaka (JP). 伊藤 和典 (ITOH,Kazunori) [JP/JP]; 〒550-0002 大阪府 大阪市 西区江戸堀 1 丁目 23番37号 サカタインクス株式会社内 Osaka (JP). 淀 貴明 (YODO, Takaaki) [JP/JP]; 〒550-0002 大阪府 大阪市 西区江戸堀1丁目23番37号 サカタイン クス株式会社内 Osaka (JP).

- (74) 代理人: 安富 康男,外(YASUTOMI,Yasuo et al.); 〒 532-0011 大阪府 大阪市 淀川区西中島 5 丁目 4 番 20号 中央ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

添付公開書類:

国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

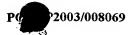
(54) Title: PIGMENT DISPERSION COMPOSITION, USE THEREOF AND COMPOUND FOR PIGMENT TREATMENT

(54) 発明の名称: 顔料分散組成物、その用途及び顔料処理用化合物

(57) Abstract: A pigment dispersion composition that is suitable for use in fields wherein finer dispersion of pigment is required, such as a color filter, a black matrix or ink jet recording, etc. and that exhibits excellent dispersion stability and aging stability even when the total addition amount of at least one member selected from the group consisting of pigment derivatives, pigment intermediates, dye derivatives and dye intermediates and a pigment dispersant is small. Further, there is provided a pigment dispersion resist composition that enables obtaining a color filter which exhibits high transmission factor, is excellent in contrast, etc. and is free from bleeding and obtaining a black matrix which exhibits high light shielding and high insulating properties and is free from bleeding. In particular, a pigment dispersion composition characterized in that a pigment is dispersed with the use of at least one member selected from the group consisting of pigment derivatives, pigment intermediates, dye derivatives and dye intermediates, these having a functional group capable of reacting with a carbodilimide group and exhibiting adsorptivity at the pigment surface. and a carbodiimide compound having at least one carbodiimide group.

(57) 要約: カラーフィルター、ブラックマトリックスやインクジェット記録等といった、顔料をより微細に分散 させる必要がある分野に好適に適用でき、顔料誘導体、顔料中間体、色素誘導体及び色素中間体からなる群から選 択される少なくとも1種と顔料分散剤との合計使用量が少ない場合であっても良好な分散安定性及び経時安定性を 有する顔料分散組成物を提供する。また、髙透過率でコントラスト等に優れ且つブリードが発生しないカラーフィ ルターや、高遮光性で高絶縁性であり且つブリードが発生しないブラックマトリックスを得ることができる顔料分 ▶ 散レジスト組成物を提供する。 本発明は、カルボジイミド基と反応する官能基を有し且つ顔料表面に吸着性を有 する、顔料誘導体、顔料中間体、色素誘導体及び色素中間体からなる群より選択される少なくとも1種と、カルボ ジイミド基を少なくとも1つ有するカルボジイミド化合物とを用いて、顔料を分散させたことを特徴とする顔料分 ່**≯** 散組成物である。





明細書

顔料分散組成物、その用途及び顔料処理用化合物

技術分野

背景技術

20

25

15 各種印刷インキや塗料はもとより、最近ではカラーフィルター用の顔料分散レジスト組成物やインクジェット用インクといったより鮮明な色相が求められる分野においても、着色剤として顔料が利用されはじめている。

これら顔料の分散技術は、近年著しい進歩を遂げており、さらに製造の合理化の為に顔料濃度をできるだけ高くして分散する方法が行われているが、顔料の濃度を高くすると、流動性、分散安定性が低下するという基本的な問題を有している。

加えて、カラーフィルターやインクジェット記録の分野では、高堅牢度が要求されるために高級顔料を使用し、鮮明な色相を得る為に粒子径をより微細化することが必要となる。しかしながら、もともと高級顔料は、他の顔料と比較して分散安定性が乏しい上に、微細化すればするほど、凝集を起こし易くなり、安定な分散体を得ることが困難となる。

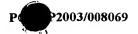
他方、カーボンブラックは、黒色度の高い顔料として広く利用されているが、 一次粒子径が微細な上に多孔質で比表面積が大きいという性状のために、やはり 高濃度化が困難で分散安定性に欠けるという問題がある。また、最近では、カー

10

15

20

25



ボンブラックをブラックマトリックスの遮光材料として利用する試みも行われており、導電性の高いカーボンブラックから、高絶縁性のブラックマトリックスを得ることは困難であるという問題がある。

2

そこで、このような問題を解決するために、顔料自体の処理(表面処理・改質)や、顔料に良好な濡れ性(吸着性)を有する顔料分散剤、顔料誘導体、界面活性剤の開発等により、顔料の分散安定性や高濃度化の方法が検討され、現在でも多くの研究が行われている。

例えば、酸-塩基の親和力を利用する方法として、特開昭54-03708 2号公報で、酸性顔料の分散に塩基性基を有する顔料分散剤を利用し、酸-塩基 の親和力によって顔料表面に顔料分散剤を吸着させ、良好な顔料分散性、顔料分 散安定性を得る方法が開示されている。

また、顔料誘導体等を用いた、分子構造の類似性に起因する親和力を利用する方法も検討されており、例えば、特開2001-356210号公報では、スルホン酸基を導入したフタロシアニン顔料誘導体を用い、分子構造に類似性のある顔料表面に顔料誘導体を吸着させ、良好な分散安定性を得る方法が開示されている。

さらに、本願出願人は、顔料表面に存在する官能基と分散処理用化合物との 共有結合を利用する方法として、特開2002-201381号公報、特願20 02-186838号において、酸基、アミン基、水酸基等のカルボジイミド基 と反応可能な官能基を有する顔料の分散にカルボジイミド基を有する化合物を用 いて、当該官能基間の共有結合により強い結合力を持たせて、良好な顔料分散性 を得る方法を提案している。

しかし、このような酸ー塩基の親和力を利用する方法では酸基が、また、共有 結合を利用する方法ではカルボジイミド基と反応可能な官能基が、それぞれ顔料 表面に存在する必要があるため、それらの官能基を有さない顔料に対しては、これらの方法が適用できないという問題があった。

また、カルボジイミド基と反応する官能基がアミノ基や水酸基である場合、反 応温度が高温であるため、これらの官能基を有する顔料では、分散処理時に加温 が必要となるという問題もあった。

15

20

25

それに対して、分子構造の類似性に起因する親和力を利用する方法では、顔料表面に特別な官能基を有する必要はないが、顔料を分散させるための材料を多量に用いなければならないという問題があった。

例えば、特開2001-356210号公報に記載された方法では、顔料誘導体と顔料分散剤とを併用して顔料を分散させるが、その顔料誘導体と顔料分散剤の合計使用量を少なくすると良好な顔料分散性や分散安定性を得ることができず、顔料の高濃度化に対応することが困難であるといった大きな課題を有している。

また、このように酸性基を有する顔料誘導体が組成物中に存在すると、カラ ロフィルターやブラックマトリックス用の顔料分散レジスト組成物として使用した場合、アルカリ現像中に顔料誘導体がブリードして液晶表示画面を汚損するという問題を有している。

発明の要約

本発明が解決しようとする課題は、カラーフィルター、ブラックマトリックスやインクジェット記録等といった、顔料をより微細に分散させる必要がある分野に好適に適用でき、顔料誘導体、顔料中間体、色素誘導体及び色素中間体からなる群から選択される少なくとも1種と顔料分散剤との合計使用量が少ない場合であっても良好な分散安定性及び経時安定性を有する顔料分散組成物を提供することである。また、高透過率でコントラスト等に優れ且つブリードが発生しないカラーフィルターや、高遮光性で高絶縁性であり且つブリードが発生しないブラックマトリックスを得ることができる顔料分散レジスト組成物を提供することである。また、顔料の処理に適した顔料処理用化合物を提供することである。

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、カルボジイミド化合物とカルボジイミド基と反応する官能基を有し且つ顔料表面に吸着性を有する、顔料誘導体、顔料中間体、色素誘導体及び色素中間体からなる群より選択される1種とを用いて、顔料を分散させた顔料分散組成物を使用することにより、上記課題を全て解決し得ること見出し、本発明を完成するに到った。

すなわち、本発明は、(1) カルボジイミド基と反応する官能基を有し且つ顔

15

25

4

料表面に吸着性を有する、顔料誘導体、顔料中間体、色素誘導体及び色素中間体からなる群より選択される少なくとも1種と、カルボジイミド基を少なくとも1 つ有するカルボジイミド化合物とを用いて、顔料を分散させた顔料分散組成物に 関する。

5 また、本発明は、(2)上記顔料誘導体、顔料中間体、色素誘導体及び色素中間体からなる群より選択される少なくとも1種と、上記カルボジイミド化合物と の混合物を用いて、顔料を分散させた上記1項記載の顔料分散組成物に関する。

また、本発明は、(3)上記顔料誘導体、顔料中間体、色素誘導体及び色素中間体からなる群より選択される少なくとも1種と、上記カルボジイミド化合物とを予め反応させて、顔料吸着性を有する側鎖を分子内に導入したカルボジイミド系化合物を用いて、顔料を分散させた上記1項に記載の顔料分散組成物に関する。

また、本発明は、(4)上記カルボジイミド化合物は、分子内にポリエステル側鎖、ポリエーテル側鎖、ポリエーテルポリエステル側鎖及びポリアクリル側鎖からなる群より選択される少なくとも1つの側鎖を有するものである上記 (1)~(3)項のいずれかに記載の顔料分散組成物に関する。

また、本発明は、(5) 上記カルボジイミド化合物は、カルボジイミド当量が $100\sim50000$ のものである上記 $(1)\sim(4)$ 項のいずれかに記載の顔料 分散組成物に関する。

また、本発明は、(6)上記顔料誘導体、上記顔料中間体、上記色素誘導体及 20 び上記色素中間体のカルボジイミド基と反応する官能基は、カルボキシル基、スルホン酸基又は燐酸基である上記(1)~(5)項のいずれかに記載の顔料分散組成物に関する。

また、本発明は、(7)上記顔料中間体が、ナフトエ酸及び2-カルボキシピラジンからなる群より選択される少なくとも1種であり、上記色素中間体がカルボジイミド基と反応する官能基を有する色素残基である上記(1)~(6)項のいずれかに記載の顔料分散組成物に関する。

また、本発明は、(8) 上記顔料が、染料レーキ顔料、アゾ系顔料、ベンズイミダゾロン系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、インジゴ系顔料、チオインジコ系顔料、ペリレ

10

15

25

5

ン系顔料、ペリノン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、イソインドリノン系顔料、ニトロ系顔料、ニトロソ系顔料、アンスラキノン系顔料、フラバンスロン系顔料、キノフタロン系顔料、ピランスロン系顔料及びインダンスロン系顔料からなる群よりされる少なくとも1種の顔料であって、上記顔料誘導体が、該顔料の誘導体である上記(1)~(6)項のいずれかに記載の顔料分散組成物に関する。

また、本発明は、(9)上記顔料誘導体としてカルボジイミド基と反応する官能基を有するフタロシアニン系顔料誘導体を用いて、カーボンブラック及びフタロシアニン系顔料からなる群より選択される少なくとも1種の顔料を分散させた上記(1)~(6)項のいずれかに記載の顔料分散組成物に関する。

また、本発明は、(10)上記(1)~(9)項のいずれかに記載の顔料分散 組成物を含有する顔料分散レジスト組成物に関する。

また、本発明は、(11)カルボジイミド基と反応する官能基を有し且つ顔料表面に吸着性を有する、顔料誘導体、顔料中間体、色素誘導体及び色素中間体からなる群より選択される少なくとも1種と、カルボジイミド基を少なくとも1つ有するカルボジイミド化合物とを反応させて、顔料吸着性を有する側鎖を分子内に導入したカルボジイミド系化合物である顔料処理用化合物に関する。

発明の詳細な開示

20 以下、本発明の顔料分散組成物及び該顔料分散組成物を含有する顔料分散レジスト組成物について詳細に説明する。

本発明の顔料分散組成物は、カルボジイミド基と反応可能な官能基を有し且つ 顔料表面に吸着性を有する、顔料誘導体、顔料中間体、色素誘導体及び色素中間 体からなる群より選択される少なくとも1種と、カルボジイミド基を少なくとも 1つ有するカルボジイミド化合物とを用いて、顔料を分散させた顔料分散組成物 であり、上記顔料誘導体、顔料中間体、色素誘導体及び色素中間体からなる群よ り選択される少なくとも1種が、顔料表面に吸着し、且つ、カルボジイミド化合物が有するカルボジイミド基と反応することにより顔料表面に厚い吸着層を形成 することができるので、良好な流動性と分散安定性が得られるものとなる。そし

10

15

て、上記顔料誘導体、上記顔料中間体、上記色素誘導体及び上記色素中間体が有する、カルボジイミド基と反応可能な官能基は、酸基であっても、カルボジイミド化合物が有するカルボジイミド基と反応して消失しているので、カラーフィルター用及びブラックマトリックス用の顔料分散レジスト組成物として使用した場合、アルカリ現像中に顔料誘導体、顔料中間体、色素誘導体又は色素中間体がブリードして液晶表示画面を汚損する問題が防止できる。

なお、本明細書中、上記カルボジイミド基と反応可能な官能基を有し且つ顔料表面に吸着性を有する、顔料誘導体と色素誘導体とを、以下、色剤誘導体ということがある。また、上記カルボジイミド基と反応可能な官能基を有し且つ顔料表面に吸着性を有する、顔料中間体と色素中間体とを、以下、色剤中間体ということがある。

まず、本発明において使用できる顔料について説明する。

本発明において使用できる顔料としては、例えば、カーボンブラック、及び、染料レーキ顔料、アゾ系、ベンズイミダゾロン系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アントラキノン系、ジオキサジン系、インジゴ系、チオインジコ系、ペリレン系、ペリノン系、ジケトピロロピロール系、イソインドリノン系、ニトロ系、ニトロソ系、アンスラキノン系、フラバンスロン系、キノフタロン系、ピランスロン系、インダンスロン系等の有機顔料が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

20 本発明で使用できるカルボジイミド基と反応可能な官能基を有し且つ顔料表面に吸着性を有する、顔料誘導体、顔料中間体、色素誘導体及び色素中間体としては、使用する顔料の種類に応じて適宜最適なものが選択されるものである。好適な顔料誘導体としては、本発明で使用できる上記顔料の分子の誘導体であって、カルボジイミド基と反応可能な官能基を有する化合物が挙げられる。また、好適な顔料中間体としては、顔料を合成する際に使用する化合物であって、例えば、ナフトエ酸、下記式(1)で表される2ーカルボキシピラジン等のカルボジイミド基と反応可能な官能基を有する化合物が挙げられる。また、色素誘導体としては、染料等の分子の誘導体であって、例えば、βーナフトールオレンジ染料誘導体等のカルボジイミド基と反応可能な官能基を有する化合物が挙げられる。色素

7

中間体としては、染料等を合成する際に使用する化合物であって、特開2002 -22922号公報に記載されているアントラキノン誘導体等のカルボジイミド 基と反応可能な官能基と顔料吸着部とを有する色素残基等が挙げられる。

これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10 そして、上記色剤誘導体及び上記色剤中間体が有するカルボジイミド基と反応可能な官能基が、カルボキシル基、スルホン酸基、燐酸基、水酸基及びアミノ基からなる群よりされる少なくとも1種の官能基を有するものが好適で、より好ましくは、カルボキシル基、スルホン酸基及び燐酸の酸基からなる群より選択される少なくとも1種の官能基を有するものである。

15 特に、上記色剤誘導体及び上記色剤中間体に対して有効な顔料としては、(1)カルボジイミド基と反応可能な官能基を有さない顔料(共有結合を利用しない場合)、(2)カルボジイミド基と反応可能な官能基を有する顔料であっても、該顔料が有するカルボジイミド基と反応可能な官能基が例えばアミノ基、水酸基等で、カルボジイミド基と反応する温度が100℃以上である顔料(共有結合を利20 用する場合)である。

なお、上記顔料誘導体、上記顔料中間体、上記色素誘導体及び上記色素中間体は、同一または類似の分子構造を有する顔料との組合せが好適である以外に、用いる顔料と異なる分子構造を有する顔料の誘導体等であっても、顔料の表面に充分な吸着性を有するものであれば利用が可能である。このような顔料誘導体、顔料中間体、色素誘導体及び色素中間体と顔料との好適な組合せとしては、例えば、

- (1) 顔料誘導体としてのフタロシアニン系顔料誘導体については、顔料として のフタロシアニン系顔料以外にもピグメントブラック7との組合せがあり、また、
- (2) 色素誘導体としてのβーナフトールオレンジ染料誘導体については、顔料としてのナフトール系顔料以外にも、縮合アゾ顔料との組合せがあり、また、(

15

20

25

3) 色素中間体としてのアントラキノン誘導体については、顔料としてのジアントラキノニル系顔料以外にも、ジケトピロロピロール系顔料、縮合アゾ顔料、イソインドリ系顔料、ペリノン系顔料、ヘテロ環を有するアゾ系顔料、キナクリドン系顔料、ジブロモアンタントロン系顔料及び/又はベンズイミダゾロン系顔料との組合せである。

次に、本発明で使用できるカルボジイミド化合物について説明する。

カルボジイミド化合物とは、分子内にカルボジイミド基、即ち、-N=C=N -を少なくとも1つ有するカルボジイミド化合物である。このようなカルボジイミド化合物は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10 このようなカルボジイミド基を1つ以上有するカルボジイミド化合物を得る一般的な方法としては、有機溶媒中で、カルボジイミド化触媒の存在下、イソシアネート化合物を脱炭酸反応によりカルボジイミド化して得る方法が得られる。

上記イソシアネート化合物としては、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、ブチルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、フェニルイソシアネート等のモノイソシアネート;へキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、デトラメチレンジイソシアネート、テトラメチルンジイソシアネート、テトラメチルンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の脂肪族、脂環族、芳香族及び芳香脂肪族のジイソシアネート化合物を挙げることができる。

また、利用可能な有機溶媒としては、沸点が高く、かつ、イソシアネート化合物や生成するカルボジイミド基を有する化合物と反応するような活性水素を持たないものであり、具体的には、トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン等の芳香族炭化水素;ジエチレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジブチレート、ヘキシレングリコールジアセテート、グリコールジアセテート、メチルグリコールアセテート、エチルグリコールアセテート、ブチルグリコールアセテート、エチルグリコールアセテート、ブチルジグリコールアセテート等のグリコールエーテルエステル類;エチルブチルケトン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類;酢酸アミル、

プロピオン酸プロピル、酪酸エチル等の脂肪族エステル等を挙げることができる。 また、利用可能なカルボジイミド化触媒としては、ホスホレン類やホスホレン オキサイド類等が挙げられ、具体的には、1ーエチルー3ーメチルー3ーホスホ レンオキサイド、1ーフェニルー3ーメチルー3ーホスホレンオキサイド、1ー フェニルー3ーメチルー2ーホスホレンオキサイド等が例示できる。

これらの材料を用いて、イソシアネート基の脱炭酸反応を行う方法としては、 既知の方法が利用でき、例えば、窒素雰囲気下で、100~200℃の反応温度 で行うことができる。

上記カルボジイミド化合物を得る他の方法としては、例えば、米国特許第29 10 41956号、特公昭47-33279号公報、特開平5-178954号公報、 特開平6-56950号公報等の方法がある。

以上の方法を用いて、例えば、K (≥ 2) モルのジイソシアネート化合物を脱 炭酸して得られる化合物は以下の一般式 (2-1) で表すことができる。

$$OCN-(A-N=C=N)_{K-1}-A-NCO$$
 (2-1)

15 また、例えば、2モルのモノイソシアネート化合物とL (≥ 0) モルのジイソシアネート化合物とを脱炭酸して得られる化合物は以下の一般式 (2-2) で表すことができる (L=0モルの時は、モノイソシアネート化合物のみの反応である)。

$$B-N=C=N-(A-N=C=N), -B$$
 (2-2)

20 なお、一般式(2-1)及び(2-2)において、Aは、カルボジイミド化合物 の合成に用いたジイソシアネート化合物のイソシアネート基を除く残基、Bは、カルボジイミド化合物の合成に用いたモノイソシアネート化合物のイソシアネート基を除く残基である。

そして、このようなカルボジイミド化合物は、本発明のカルボジイミド化合物 25 として利用できる最も簡単な構造の一つである。

上述したカルボジイミド化合物の市販品としては、ジフェニルメタンジイソシアネートを原料としたモノカルボジイミド化合物としてルプラネートMM-103、XTB-3003(いずれも商品名、BASF社製)、スタバクゾールP(商品名、住友バイエルウレタン社製)、テトラメチルキシリレンジイソシアネー

トを原料としたポリカルボジイミドとしてカルボジライトV-03、V-05等 (いずれも商品名、日清紡社製)等が挙げられる。

なお、上記一般式 (2-1) で表されるカルボジイミド化合物は、分子内にイソシアネート基を有するが、イソシアネート基と反応可能な官能基を有する化合物を反応させることも可能である。

このようなカルボジイミド化合物のイソシアネート基にイソシアネート基と反応可能な官能基を有する化合物を反応させたカルボジイミド化合物も、本発明のカルボジイミド化合物として利用できる。

上記イソシアネート基と反応可能な官能基を有する化合物としては、残余のカルボジイミド基と反応性が低くて、先にイソシアネート基と選択的に反応する化合物が好ましく、例えば、メタノール、エタノール等の低分子モノアルコール化合物、水酸基を含有するポリエステル化合物、水酸基を含有するポリエーテル化合物、ポリアルキレングリコールとそのモノアルキルエステル化合物、ポリメチルメタクリレートジオール、ポリブチルメタクリレートジオール、ポリフェチル・シルメタクリレートジオール等の水酸基含有ポリアクリル化合物といったような水酸基含有化合物を挙げることができる。

その中でも、好ましくは式量が500~5000のポリエステル鎖、ポリエーテル鎖又はポリアクリル鎖を形成することができるものである。

本発明におけるカルボジイミド化合物としては、分子内に側鎖を有するものが 20 好ましく、更に、カルボジイミド基当量が100~5000であるものを好適 に用いることができる。

上記側鎖としては、ポリエステル側鎖、ポリエーテル側鎖及びポリアクリル側 鎖からなる群より選択される少なくとも1つの側鎖であることが好ましい。

なお、本発明において、「側鎖」とは、カルボジイミド化合物を主鎖としたと 25 きに、主鎖から枝分れの状態にある鎖をいう。

また、一つの側鎖の中にポリエステル鎖とポリエーテル鎖とがそれぞれ 1 種以上で組み合わせて形成されるものは、「ポリエステル側鎖」と「ポリエーテル側鎖」との両方に属し、一つの側鎖の中にポリエステル鎖とポリアクリル鎖とがそれぞれ 1 種以上で組み合わせて形成されるものは、「ポリエステル側鎖」と「ポリア

15

25

クリル側鎖」との両方に属し、一つの側鎖の中にポリエーテル鎖とポリアクリル鎖とがそれぞれ1種以上で組み合わせて形成されるものは、「ポリエーテル側鎖」と「ポリアクリル側鎖」との両方に属する。さらに、一つの側鎖の中にポリエステル鎖、ポリエーテル鎖及びポリアクリル鎖をそれぞれ1種以上で組合せて形成されるものは、「ポリエステル側鎖」、「ポリエーテル側鎖」、「ポリアクリル側鎖」のいずれにも属する。そして、このように一つの側鎖の中に、ポリエステル鎖、ポリエーテル鎖、ポリアクリル鎖が混在するものも、もちろん「ポリエステル側鎖、ポリエーテル側、ポリアクリル鎖が混在するものも、もちろん「ポリエステル側鎖、ポリエーテル側鎖及びポリアクリル側鎖からなる群からなる群より選択される少なくとも1種の側鎖」の条件を満足する側鎖である。

10 上記側鎖を有するカルボジイミド化合物としては、カルボジイミド化合物が有するカルボジイミド基と、カルボジイミド基と反応可能な官能基との反応を利用して、ポリエステル鎖、ポリエーテル鎖及びポリアクリル鎖からなる群より選択される少なくとも1種を分子内に導入したカルボジイミド化合物が特に好ましい。

なお、本発明において、このようなカルボジイミド基とカルボジイミド基と反応可能な官能基との反応をグラフト化反応と呼ぶことがあり、その方法で導入された側鎖をグラフト化側鎖、導入されたポリエステル側鎖をグラフト化ポリエステル側鎖、ポリエーテル側鎖をグラフト化ポリエーテル側鎖、ポリアクリル側鎖をグラフと化ポリアクリル鎖と呼ぶこともある。

また、本発明書において、カルボジイミド当量は、(カルボジイミド化合物の分 20 子量) / (カルボジイミド化合物分子中のカルボジイミド基の数) で表される数 を意味するものである。

上記グラフト化側鎖を有するカルボジイミド化合物としては、まず、分子内にカルボジイミド基を2つ以上有するカルボジイミド化合物をもとに、グラフト化反応によりポリエステル側鎖、ポリエーテル側鎖及びポリアクリル側鎖からなる群より選択される1種の側鎖を1つ以上付加する(残余のカルボジイミド基も1つ以上とする)方法で得られるカルボジイミド化合物を挙げることできる。

ここで、上記カルボジイミド基を 2 つ以上有するカルボジイミド化合物としては、例えば、 3 モル以上のジイソシアネート化合物を脱炭酸して得られる、上記一般式(2-1)(但し、 $K \ge 3$)で表される化合物、 2 モルのモノイソシアネ

ート化合物と1モル以上のジイソシアネート化合物を脱炭酸して得られる、上記一般式 (2-2) (但し、 $L \ge 2$) で表される化合物を挙げることができる。これらは、ポリカルボジイミド化合物ともいう。

さらに、カルボジイミド基を2つ以上有するポリカルボジイミド化合物として、 5 上記一般式 (2-1)(但し、K≥3)の化合物のイソシアネート基と上記イソ シアネート基と反応可能な官能基を有する化合物とから得られるカルボジイミド 化合物も使用可能である。

上記方法等を用いて得られた、分子内に2つ以上のカルボジイミド基を有する 化合物に、さらにグラフト化反応によりポリエステル側鎖、ポリエーテル側鎖及 び/又はポリアクリル側鎖を導入して、分子内にカルボジイミド基と、グラフト 化ポリエステル側鎖、グラフト化ポリエーテル側鎖、グラフト化ポリアクリル側鎖からなる群より選択される少なくとも 1 種のグラフト化側鎖とを、それぞれ少なくとも1つ含有するカルボジイミド化合物とする。

そして、グラフト化反応によりこれらの側鎖を分子内に導入する代表的な方 15 法としては、カルボジイミド基と反応可能な官能基、例えば、カルボキシル基、 スルホン酸基、燐酸基、水酸基、アミノ基等を有するポリエステル化合物、ポリ エーテル化合物又はポリアクリル化合物を用いて、それぞれ、カルボジイミド基 を有するポリカルボジイミド化合物のカルボジイミド基と反応させる方法が利用 できる。

- 20 上記カルボジイミド基と反応可能な官能基を有するポリエステル化合物として は、まず、
- (1) オキシカルボン酸、モノアルコール、低分子ジオール化合物等を開始剤とした環状エステル化合物の開環重合化合物(例えば、乳酸、カプロン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等のモノ又はポリオキシカルボン酸を開始剤として用い、εーカプロラクトン、γーブチロラクトン、2ーメチルカプロラクトン、4ーメチルカプロラクトン、βープロピオラクトン、δーバレロラクトン、βーメチルーδーバレロラクトン等の環状エステル化合物を開環重合して得られるカルボキシル基と水酸基とを含有するポリエステル化合物;メタノール、エタノール等の低分子モノオール化合物

を開始剤として用い、上記環状エステル化合物を開環重合して得られる水酸基を含有するポリエステルモノオール化合物;エチレングリコール、プロピレングリコール等の低分子ジオール化合物を開始剤として用い、上記環状エステル化合物を開環重合して得られる水酸基を含有するポリエステルジオール化合物等)を挙げることができる。

また、(2) オキシカルボン酸の自己重縮合化合物(例えば、乳酸、カプロン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等のモノオキシカルボン酸を重縮合して得られるカルボキシル基と水酸基とを含有するポリエステル化合物等)を挙げることができる。

- 10 また、(3) 低分子ジオール化合物と低分子ジカルボン酸化合物とを重縮合させて得られる化合物(例えば、エチレングリコール、1,3ープロパンジオール、1,4ーブタンジオール、1,6ーヘキサンジオール等の直鎖状グリコール類、1,2ープロパンジオール、ネオペンチルグリコール、3ーメチルー1,5ーペンタンジオール、エチルブチルプロパンジオール等の分岐グリコール類等の低分子ジオール化合物成分と、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸等の飽和及び不飽和脂肪族ジカルボン酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸等の低分子ジカルボン酸化合物成分とを、低分子ジオール化合物の過剰存在下で反応させて得られる水酸基を含有するポリエステルジオール化合物等)を挙げることができる。
- また、(4) モノアルコールを開始剤とした環状エステル化合物の開環重合物のリン酸エステル化合物(例えば、上記ポリエステルモノオール化合物をリン酸とエステル化反応させて得られるリン酸基を含有するポリエステルジオール化合物等)、(5) アミノ基含有スルホン酸化合物を開始剤とした環状エステル化合物の開環重合化合物(例えば、タウリン等のアミノ基含有スルホン酸化合物を開始の開環重合化合物(例えば、タウリン等のアミノ基含有スルホン酸化合物を開始がある。
 25 剤として、上記環状エステル化合物を開環重合して得られるスルホン酸を含有するポリエステルジオール化合物等)を挙げることができる。
 - また、(6) モノアルコールを開始剤とした環状エステル化合物の開環重合物の亜硫酸ガス付加物(例えば、上記ポリエステルモノオール化合物に亜硫酸ガスを付加して得られるスルホン酸を含有するポリエステルジオール化合物等)を挙

15

20

25

げることができる。

このようなポリエステル化合物としては、ポリカプロラクトンの開環重合によって得られるポリエステル化合物が好ましい。

上記カルボジイミド基と反応可能な官能基を有するポリエーテル化合物として 5 は、まず、

(1) オキシカルボン酸、モノアルコール、低分子ジオール化合物等を開始剤とした環状エーテル化合物の開環重合化合物(例えば、乳酸、カプロン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等のモノ又はポリオキシカルボン酸を開始剤として用い、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、トリメチレンオキサイド、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル化合物を開環重合して得られるカルボキシル基と水酸基を含有するポリエーテル化合物;メタノール、エタノール等の低分子モノオール化合物を開始剤として用い、上記環状エーテル化合物を開環重合して得られる水酸基を含有するポリエーテルモノオール化合物;エチレングリコール、プロピレングリコール等の低分子ジオール化合物を開始剤として用い、上記環状エーテル化合物を開環重合して得られる水酸基を含有するポリエーテルジオール化合物を開環重合して得られる水酸基を含有するポリエーテルジオール化合物を開環重合して得られる水酸基を含有するポリエーテルジオール化合物等)を挙げることができる。

また、(2) モノアルコールを開始剤とした環状エーテル化合物の開環重合物のリン酸エステル化合物(例えば、上記ポリエーテルモノオール化合物をリン酸とエステル化反応させて得られるリン酸基を含有するポリエーテル化合物)を挙げることができる。

また、(3) アミノ基含有スルホン酸化合物を開始剤とした環状エーテル化合物の開環重合化合物 (例えば、タウリン等のアミノ基含有スルホン酸化合物を開始剤として、前記環状エーテル化合物を開環重合して得られるスルホン酸基を含有するポリエーテル化合物) を挙げることができる。

また、(4)モノアルコールを開始剤とした環状エーテル化合物の開環重合物の亜硫酸ガス付加物(例えば、上記ポリエーテルモノオール化合物に亜硫酸ガスを付加して得られるスルホン酸基を含有するポリエーテル化合物)を挙げることができる。

上記カルボジイミド基と反応可能な官能基を有するポリアクリル化合物として は、カルボキシル基、スルホン酸基、燐酸基、水酸基及びアミノ基からなる群よ り選択される少なくとも1種を有する(メタ)アクリルモノマーからなる群より される少なくとも1種を含有する単量体成分を重合してなる(メタ)アクリル系 5 重合体(例えば、カルボキシル基を有する(メタ)アクリル系モノマー:(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、シトコラン酸、イタコン酸 等;スルホン酸基を有する(メタ)アクリル系モノマー:(メタ)アクリル酸ス ルホエチル、(メタ) アクリル酸スルホプロピル等: 燐酸基を有する (メタ) ア クリル系モノマー:2-メタクリロイロキシエチルアシッドホスフェイト、トリ スアクリロイルオキシエチルホスフェート等:水酸基を有する(メタ)アクリル 10 系モノマー:2ービドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ)アクリレート、ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート等の(メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル;アミノ基を有する(メタ)アクリルモ ノマー:(メタ) アクリルアミド、N-メチル(メタ) アクリルアミド、N-エ 15 チル (メタ) アクリルアミド、Nープロピル (メタ) アクリルアミド、Nーブチ ル(メタ)アクリルアミド、Nーヘキシル(メタ)アクリルアミド、Nーオクチ ル (メタ) アクリルアミド等の単量体からなる群よりされる少なくとも1種のモ ノマー成分と必要に応じて上記以外の一般にアクリル系樹脂に単量体成分として・ 使用されるアルキルエステルやスチレン系モノマー等、既知のモノマーを重合し て得られる(メタ)アクリル重合体等)を挙げることができる。 20

なお、さらに、上記官能基を有し、ポリエステル鎖とポリエーテル鎖の両方を 含んでいる化合物、ポリエステル鎖を有するポリアクリル化合物、ポリエーテル 鎖を有するポリアクリル化合物を用いてもよく、例えばポリアルキレングリコー ルやそのモノアルキルエーテル化合物を開始剤として、環状エステル化合物を反 応させて得られる化合物、水酸基含有ポリエステル化合物に環状エーテル化合物 を反応させて得られる化合物、ポリエステル鎖を分子内に含む(メタ)アクリル 系モノマーやポリエーテル鎖を分子内に含む(メタ)アクリル系モノマーを用い て得られるポリアクリル鎖化合物を挙げる事ができる。

これらのポリエステル化合物、ポリテーテル化合物、ポリアクリル化合物の中

15

25

でも、カルボジイミド基との反応性の面からはカルボキシル基、スルホン酸基、 燐酸基を有するものが有利である。

なお、もととなるポリカルボジイミド化合物が更にイソシアネート基を有する場合、カルボキシル基と反応可能な官能基を有する化合物として、水酸基を有する化合物を使用すると、カルボジイミド基より先にイソシアネート基との反応が起こり、反応の制御が困難となり、さらに、カルボキシル基と反応可能な官能基を有する化合物として、水酸基を2つ以上有する化合物を使用すると、グラフト化反応の間に架橋してゲル化を起こす可能性がある。

そこで、カルボジイミド基と反応可能な官能基が水酸基のみの化合物について 10 は、さらに、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸等の酸無水物を反応 させて、カルボキシル基を一つ含有する化合物を得てから、グラフト化反応させ ることが望ましい。

上記で例示したポリエステル化合物、ポリエーテル化合物又はポリアクリル化合物をグラフト化により分子内に少なくとも1つ導入した化合物は、さらに、カルボジイミド基を少なくとも1つ有する必要があり、例えば、上記一般式(2-1)(但し、 $K \ge 3$)で表されるポリカルボジイミド化合物にグラフト化反応により側鎖を導入した場合、下記一般式(3)で表されるカルボジイミド化合物を得ることができる(但し、K-1=m+nとする)。

20 OCN—
$$(A-N=C=N)_m$$
— $(A-X)_n$ —A—NCO (3)

ここで、Aは、ポリカルボジイミド化合物の合成に用いたジイソシアネート化合物のイソシアネート基を除く残基である。Xは、同一又は異なって、カルボジイミド基とそれに反応可能な官能基とを反応させて得られる3価の連結基、Yは、同一又は異なって、ポリエステル鎖、ポリエーテル鎖又はポリアクリル鎖であり、m及びnは1以上の整数を表す。

なお、上記Xで表される3価の連結基として、例えば、カルボジイミド基とカルボキシル基との反応から形成される連結基は、以下の一般式(4)、(5)、カルボジイミド基と水酸基との反応から形成される連結基は、以下の一般式(6)、(

7)、カルボジイミド基とアミノ基との反応から形成される連結基は、以下の一般式 (8)、カルボジイミド基とスルホン酸基との反応から形成される連結基は、以下の一般式 (9)、カルボジイミド基と燐酸基との反応から形成される連結基は、以下の一般式 (10) で表される。

25

$$\begin{array}{ccc}
& & & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
&$$

上記一般式中、Rは、水素原子又は炭素数1以上の炭化水素基を表す。 更に一般式(3)で表されるカルボジイミド化合物は、分子内にイソシアネー

15

20

ト基を有するが、イソシアネート基と反応可能な官能基を有する化合物を反応させることも可能であり、このようにして得られる下記一般式(11)で表されるカルボジイミド化合物も本発明におけるカルボジイミド基を有するカルボジイミド化合物として利用できる。

上記一般式中、Z¹及びZ²は、それぞれ独立に、異なる構造を有しても良い、イソシアネート基と反応可能な官能基を有する化合物の、当該官能基を除く残基を表す。Aは、ポリカルボジイミド化合物の合成に用いたジイソシアネート化合物のイソシアネート基を除く残基である。Xは、同一又は異なって、カルボジイミド基とそれに反応可能な官能基を反応させて得られる3価の連結基、Yは、同一又は異なって、ポリエステル鎖、ポリエーテル鎖又はポリアクリル鎖であり、m及びnは1以上の整数を表す。

このようなイソシアネート基と反応可能な官能基を有する化合物としては、一般式(2-1)の化合物について説明したことと同様に、残余のカルボジイミド基と反応性が低くて、先にイソシアネート基と選択的に反応する化合物が好ましく、例えば、メタノール、エタノール等の低分子モノアルコール化合物、水酸基を含有するポリエステル化合物、水酸基を含有するポリエステル化合物、水酸基を含有するポリエステル化合物、ポリアルキレングリコールとそのモノアルキルエステル化合物、ポリメチルメタクリレートジオール、ポリブチルメタクリレートジオール、ポリブチルメタクリレートジオール、ポリフェチルへキシルメタクリレートジオール等の水酸基含有ポリアクリル化合物といったような水酸基含有化合物を挙げることができる。

その中でも、好ましくは式量が500~5000のポリエステル鎖、ポリエー 25 テル鎖又はポリアクリル鎖を形成するものである。

なお、以上に挙げた反応、すなわち、上記水酸基含有化合物を開始剤とした環 状エステル化合物の開環反応、オキシカルボン酸の重縮合反応、低分子ジオール 化合物と低分子ジカルボン酸化合物との縮重合反応、水酸基含有エステル化合物 と酸無水物の開環反応、環状エーテル化合物の開環反応、水酸基含有エーテル化

15

20

合物と酸無水物との開環反応、カルボジイミド基と、カルボキシル基や水酸基等 との反応、更にはイソシアネート基と水酸基等との反応は常法が利用できる。

上記側鎖を有するカルボジイミド化合物は、カルボジイミド基と、グラフト化ポリエステル鎖、グラフト化ポリエーテル鎖又はグラフト化ポリアクリル鎖とを、それぞれ少なくとも1つ含有するカルボジイミド化合物であればよく、各反応材料を反応させる順序が異なっても、最終的に得られるカルボジイミド化合物が同一の分子構造を有すれば、得られる性能も異なるものではない。

従って、上記一般式(1 1)の化合物において、グラフト化側鎖を導入するために、カルボキシル基等の官能基含有ポリエステル化合物、カルボキシル基等の官能基含有ポリアクリル化合物を生に合成後、カルボジイミド基に反応させて上記側鎖とする方法を説明したが、グラフト化側鎖を導入する別の方法としては、カルボジイミド基と反応可能な官能基とポリマー鎖を連結する基を有する化合物とをカルボジイミド基に反応させた後、ポリエステル鎖、ポリエーテル鎖及びポリアクリル鎖からなる群より選択される少なくとも1種を形成する化合物を分子内に導入させることによっても側鎖を導入することができる。

例えば、グラフト化ポリエステル側鎖又はグラフト化ポリエーテル側鎖を導入する場合であれば、オキシカルボン酸をカルボジイミド基に先に反応させて、水酸基をポリカルボジイミド化合物の分子内に導入した後、環状ポリエステル化合物又は環状ポリエーテル化合物を開環重合させて、ポリエステル鎖又はポリエーテル鎖をグラフト結合する方法であってもよい。また、グラフト化ポリアクリル鎖を導入する場合であれば、先にオキシカルボン酸をカルボジイミド基に反応させて、水酸基をポリカルボジイミド化合物の分子内に導入した後、ポリアクリル鎖をグラフト結合する方法であっても良い。

25 更に、ポリカルボジイミド化合物の分子内に有するイソシアネート基と、上記 イソシアネート基と反応可能な官能基とを先に反応させた後、グラフト化を行っ ても良く、そして、これらの反応の順序については、好ましくない副反応生成物 の最も少なくなるような条件で合成することが望ましい。

上記分子内にグラフト化ポリエステル鎖、グラフト化ポリエーテル鎖及び/又は

25

グラフト化ポリアクリル鎖を有するカルボジイミド化合物のその他の例としては、上記一般式 (2-1) (但し、 $K \ge 2$) で表されるカルボジイミド化合物と、カルボジイミド基の全てをグラフト化ポリエステル鎖、グラフト化ポリエーテル鎖又はグラフト化ポリアクリル鎖とした下記一般式 $(1\ 2)$ で表される化合物をもとに、次の方法から得られるカルボジイミド化合物を挙げることができる。

上記一般式中、X、Y、Z、A及びKは全て上記と同じ定義である。

10 まず、一般式(2-1)(但し、K≥2)で表されるカルボジイミド化合物、 又は、一般式(12)で表される化合物のどちらか一方を用い、両末端のイソシ アネート基にジオール化合物を反応させて、両末端が水酸基の化合物を得る。例 えば、一般式(2-1)(但し、K≥2)で表されるカルボジイミド化合物1モ ルとジオール化合物2モルを反応させて得られる化合物は、下記一般式(13) で表され、一方、一般式(12)で表される化合物1モルとジオール化合物2モ ルを反応させて得られる化合物は、下記一般式(14)で表される。

$$HO-G-OCONH-(A-N=C=N)_{K-1}-A-NHCOO-G-OH$$
 (1 3)
 $HO-G-OCONH-(A-X)_{K-1}-A-NHCOO-G-OH$ (1 4)

上記一般式中、Gはジオール化合物の水酸基を除く残基を表す。

そして、上記のカルボジイミド基を有するジオール化合物(一般式(13)で表される化合物)に対して、グラフト化ポリエステル鎖、グラフト化ポリエーテル鎖又はグラフト化ポリアクリル鎖を有するジイソシアネート化合物(一般式(12)で表される化合物)を反応させて得られる化合物、その逆として、このようなグラフト側鎖を有するジオール化合物(一般式(14)で表される化合物)に対して、カルボジイミド基を有するジイソシアネート化合物(一般式(2-1)(但し、 $K \ge 2$)で表されるカルボジイミド化合物)を反応させて得られるカルボジイミド化合物は、本発明におけるカルボジイミド化合物として利用可能で

ある。

10

15

20

25

なお、一般式(3)や(11)で表される化合物は、比較的、簡単な合成条件で得られるという利点がある。しかしながら、分子中に有するカルボジイミド基が少ない化合物、例えば、一分子中に2つのカルボジイミド基を有するポリカルボジイミド化合物に、1つのポリエステル鎖、ポリエーテル鎖又はポリアクリル鎖をグラフト化反応させようとすると、分子内にグラフト化ポリエステル鎖、グラフト化ポリエーテル鎖又はグラフト化ポリアクリル鎖のないもの(カルボジイミド基を2つ含有)、分子内にこれらのグラフト側鎖を2つ有するもの(カルボジイミド基非含有)の、両方の副生成物がそれぞれの反応確率に応じて生成する。

このような場合、グラフト化ポリエステル鎖、グラフト化ポリエーテル鎖又は グラフト化ポリアクリル鎖を2つ有する化合物が多く生成すると、本発明の効果 が得られにくくなるため、例えば、分子内に平均0.7個程度のグラフト化ポリ エステル鎖、グラフト化ポリエーテル鎖又はグラフト化ポリアクリル鎖が得られ る条件で本発明において用いるカルボジイミド化合物を合成し、分子内にこのよ うなグラフト側鎖を1つ含有するものと含有しないものの混合物を多く生成させ ることが望ましい。

一方、一般式(12)で表される化合物、一般式(13)で表される化合物を 反応させて得られる化合物、一般式(2-1)(但し、K≥2)で表されるカルボジイミド化合物と側鎖としてポリエステル鎖、ポリエーテル鎖又はポリアクリル鎖を有する一般式(14)で表される化合物とを反応させて得られる化合物等は、分子内にこのような側鎖とカルボジイミド基とをそれぞれ少なくとも1つ有するカルボジイミド化合物が得られるという利点がある反面、イソシアネート基一水酸基の反応温度等、充分な合成条件を詰めてから行うことが必要となる。

更に、ポリカルボジイミド化合物の代わりや併用成分として、モノカルボジイミド化合物や、モノカルボジイミド化合物にグラフト化ポリエステル鎖、グラフト化ポリエーテル鎖又はグラフト化ポリアクリル鎖を導入した化合物等を利用する等の他の組合せからでも、このような側鎖を有するカルボジイミド化合物を得ることが可能である。

上記カルボジイミド化合物は、グラフト化反応を利用して側鎖を導入する方法

10

15

20

25

により得られるものであるが、グラフト化反応以外の方法でカルボジイミド化合物の側鎖を導入する方法としては、例えば、上記一般式 (2-1)(但し、K≥2)で表されるカルボジイミド化合物を、ポリエステル鎖、ポリエーテル鎖又はポリアクリル鎖を有する鎖伸長剤を用いて鎖伸長させる方法等が利用できる。

このような鎖伸長剤としては、ポリエステル鎖を有するものとして、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の水酸基を3つ以上有するポリオール化合物に、上記環状ポリエステル化合物を開環重合させて得られる化合物、上記低分子ジオール化合物に一部トリオール化合物を併用して、上記低分子ジカルボン酸と重縮合させて得られる化合物、ジメチロールプロピオン酸等のジオールモノカルボン酸に、ポリエステル鎖を分子内に有するエポキシ化合物を反応させて得られる化合物等を挙げることができる。また、ポリエーテル鎖を有するものとして、上記ポリオール化合物に、上記環状ポリエーテル化合物を開環重合させて得られる化合物等を挙げることができる。また、ポリアクリル鎖を有するものとして、上記ポリオール化合物に、カルボキシル基を有する(メタ)アクリル系重合体を反応させて得られる化合物等を挙げることができる。

上記カルボジイミド化合物において、側鎖として導入するポリエステル鎖、ポリエーテル鎖又はポリアクリル鎖は、分散媒体中での顔料の分散安定性を向上させる作用を有するものであれば特に制限はないが、式量(数平均分子量)が200以上、また、10000以下が好ましい。より好ましくは300以上、また、5000以下である。

本発明におけるカルボジイミド化合物のカルボジイミド当量としては100~5000が好ましい。より好ましくは、200以上、また、10000以下である。カルボジイミド当量が高すぎると、カルボジイミド化合物の分子内に導入される顔料吸着性を有する側鎖の量が少なくなり、分散媒体中での顔料の分散安定性が低下するおそれがある。一方、カルボジイミド当量が低い化合物は、顔料吸着性を有する側鎖を多くして、顔料表面との吸着力を高くできるという点で有利であるが、分散媒体中での顔料の分散安定性が低下するおそれがある。

カルボジイミド化合物又は分子内に顔料吸着性を有する側鎖を導入したカルボジイミド系化合物の数平均分子量は、1000以上、また、1000以下の

ものが好ましく、より好ましくは、1000以上、また、50000以下である。 数平均分子量が高くなりすぎると、分散媒体中に顔料を分散させた際、及び、顔料分散組成物とした際に、適切な粘度のものが得られにくくなり、特に高濃度の 顔料分散組成物が必要なときは好ましくない。一方、数平均分子量が低くなりす ぎると、分散媒体中での顔料の分散安定性が低下して好ましくない。

上記顔料誘導体、顔料中間体、色素誘導体及び色素中間体からなる群より選択 される少なくとも1種と上記カルボジイミド化合物とを用いて顔料を分散する方 法としては、

- (1)上記顔料誘導体、顔料中間体、色素誘導体及び色素中間体からなる群より 10 選択される少なくとも1種と上記カルボジイミド化合物との混合物を用いる方法、
 - (2) 上記カルボジイミド化合物に、予め、カルボジイミド基と反応する官能基を有する上記顔料誘導体、顔料中間体、色素誘導体及び色素中間体からなる群より選択される少なくとも1種を反応させて、顔料吸着性を有する側鎖を分子内に導入したカルボジイミド系化合物を用いる方法
- 15 とが好ましい。

20

- 上記(1)の方法を用いて顔料を分散媒体中に分散させた顔料分散組成物は、上記色剤誘導体及び上記色剤中間体が比較的低分子量であるため、顔料を分散させる段階で顔料表面に速やかに吸着し、さらに、カルボジイミド化合物の分子内に存在するカルボジイミド基と反応するので、顔料表面に厚い吸着層を形成することができる事から、良好な流動性と分散安定性が得られものと考えられる。但し、用いる色剤誘導体及び色剤中間体は、カルボジイミド基と反応する事が必要であり、低温で反応が起こる点から、色剤誘導体及び色剤中間体が有するカルボジイミド基と反応可能な官能基は、カルボキシル基、スルホン酸基又は燐酸基のいずれかを有するものが好ましい。
- 25 また、上記(2)の方法で顔料を分散媒体中に分散させた顔料分散組成物では、 上記カルボジイミド系化合物の分子内に存在する顔料吸着性を有する側鎖が、顔料と吸着し、且つカルボジイミド系化合物の分子量効果により顔料表面に厚い吸 着層を形成することができることから、良好な流動性と分散安定性が得られるも のと考えられる。

25

なお、本明細書において、「カルボジイミド系化合物」とは、カルボジイミド基を有する化合物を元に、上記顔料吸着性を有する側鎖を導入して得られる化合物であり、最終的に得られた化合物の分子内にカルボジイミド基を有しているものはもちろん、有していないものも含む。

5 さらにカルボジイミド化合物がポリエステル側鎖、ポリエーテル側鎖及びポリアクリル側鎖からなる群より選択される少なくとも1種の側鎖を有するものであると、顔料を分散媒体中に分散したときに、該側鎖が、分散媒体中でドメインを形成して立体障害等の作用をすることから、顔料を分散媒体中に安定的に分散させることができるものと考えられる。

10 なお、上記の好ましい態様のうち、(2)の方法で用いるカルボジイミド系化合物としては、カルボジイミド化合物のカルボジイミド基に、予め、カルボジイミド基と反応する官能基を有する上記顔料誘導体、顔料中間体、色素誘導体及び色素中間体からなる群より選択される少なくとも1種を反応させた後、さらに、ポリエステル側鎖、ポリエーテル側鎖、ポリアクリル側鎖からなる群より選択される少なくとも1種の側鎖を導入して得られるカルボジイミド系化合物を利用してもよい。

上記(1)及び(2)のどちらの方法においても、最終的に得られる顔料分散 組成物において、上記顔料誘導体、顔料中間体、色素誘導体及び色素中間体から なる群より選択される少なくとも1種はカルボジイミド化合物と反応したもので あるので、この顔料分散組成物を液晶カラーフィルター用レジスト等に利用して も、顔料誘導体、顔料中間体、色素誘導体、色素中間体が液晶表示画面にブリー ドすることを防止できる。

なお、本発明において、上記顔料誘導体、顔料中間体、色素誘導体及び色素 中間体からなる群より選択される少なくとも1種とカルボジイミド化合物の使用 比率としては、カルボジイミド基と反応可能な官能基とカルボジイミド基との反 応により、上記顔料誘導体、顔料中間体、色素誘導体及び色素中間体からなる群 より選択される少なくとも1種が全てカルボジイミド化合物の分子内に導入でき るという条件を満足する範囲が好ましく、主に上記顔料の種類や量、使用する分 散媒体の種類、利用する分野のそれぞれの要求性能に応じて適宜選択、調整して 使用する。

本発明における分散媒体としては、顔料分散組成物の用途や所望される物性等 により適宜選択することになるが、ここで、インキや塗料の分野で好適に利用さ れる分散媒体を例示すると、有機系分散媒体として、エチレングリコールモノメ チルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコール モノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレング リコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等の(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテル類:エチレングリコールモノ ・ メチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、 10 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の(ポリ)アルキレング リコールモノアルキルエーテルアセテート類;ジエチレングリコールジエチルエ ーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の エーテル類:メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、 2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等のケトン類;2-ヒドロキシプロピオン酸メ チル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル等の乳酸アルキルエステル類:2-ヒ ドロキシー2ーメチルプロピオン酸エチル、3ーメチルー3ーメトキシブチルプ ロピオネート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エ チル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エステル、酢酸エチル、酢酸n-ブ チル、酢酸イソブチル、プロピオン酸nーブチル、アセト酢酸メチル、蟻酸nー アミル、ピルビン酸エチル等のエステル類;トルエン、キシレン等の芳香族炭化 20 水素類;nーメチルピロリドン、N, Nージメチルホルムアミド、N, Nージメ チルアセトアミド等のアミド類を挙げることができる。なお、これらの分散媒体 は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

また、水性溶媒としては、水のみであってもよく、水混和性の有機系分散媒 25 体との併用であってもよい。

上記顔料、カルボジイミド化合物と顔料誘導体、顔料中間体、色素誘導体及び 色素中間体からなる群よりされる少なくとも1種との混合物及び/又はその反応 物、並びに、分散媒体を用いて顔料分散組成物を製造するには、上記必須成分と、 更に必要に応じて補色用有機顔料、その他の添加剤等の混合物からなる混合物を、

15

20

25

ロールミル、ニーダー、高速攪拌装置、ビーズミル、ボールミル、サンドミル、 超音波分散機、高圧分散装置等を用いて混練し、分散処理することにより行うこ とができる。

本発明の顔料分散組成物における、上記顔料誘導体、顔料中間体、色素誘導体 及び色素中間体からなる群より選択される少なくとも1種とカルボジイミド化合物との合計含有量としては、好ましくは顔料100質量%に対して10質量%以上であり、より好ましくは20質量%以上、また、50質量%以下である。なお、これら化合物の含有量は、顔料の種類や、分散性能、流動性、絶縁性等の要求性能等によって適宜調整するのが好ましい。

10 このようにして得られた顔料分散組成物は、流動性、分散安定性が良好なものであり、必要に応じて各種バインダー樹脂、溶剤、界面活性剤、その他の各種添加剤を含有させて、印刷インキ、塗料、液晶カラーフィルター用又はブラックマトリックス用の顔料分散レジスト組成物、インクジェット用インキ、筆記具用インキ、リボンインキ、液体現像剤等の分野で好適に利用されることになる。

本発明では、本発明の顔料分散組成物の好ましい用途の一例としてブラックマトリックス用及びカラーフィルター用の顔料分散レジスト組成物についてさらに 詳細に説明する。

上記顔料分散レジスト組成物は、活性エネルギー線硬化性を有し、アルカリ現像可能なレジスト組成物であり、本発明の顔料分散組成物に加えて、皮膜形成樹脂、光重合性化合物、光重合開始剤、溶剤から主として構成され、必要に応じて重合禁止剤等の各種添加剤を適宜含有させて得られるものである。

本発明のブラックマトリックス用の顔料分散レジスト組成物を構成するカーボンブラックとしては、平均一次粒径が 0. 15 μ m以下であるカーボンブラックを用いることが好ましいが、このようなカーボンブラックを分散させた場合は、必要に応じて補色用顔料を混合させ、色相をニュートラルブラックにすることが好ましい。

本発明のカラーフィルター用の顔料分散レジスト組成物を構成する有機顔料と しては、鮮明な色相を有する皮膜を形成するために、高級有機顔料を利用するこ とが好ましい。

本発明の顔料分散レジスト組成物を構成する皮膜形成樹脂としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、シトコラン酸、無水シトコラン酸、シトコラン酸モノアルキルエステル等のカルボキシル基含有不飽和単量体と、スチレン、2ーヒドロキシエチルアクリレート、2ーヒドロキシエチルメタクリレート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ベンジルアクリレート、グリセロールモノアクリレート、グリセロールメタクリレート、グリセロールモノアクリレート、グリセロールメタクリレート、Nーフェニルマレイミド、ポリスチレンマクロモノマー及びポリメチルメタクリレートマクロモノマーからなる群より選択される少なくとも1種とを反応させて得られる共重合体であるカルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂が例示でき、これらは単独又は併用して使用できる。

本発明の顔料分散レジスト組成物を構成する光重合性化合物としては、光重合性不飽和結合を有するモノマー、オリゴマー等である。

光重合性不飽和結合を分子内に1個有するモノマーとしては、メチルメタアク リレート、ブチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、メチ 15 ルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のア ルキルメタクリレート又はアクリレート;ベンジルメタクリレート、ベンジルア クリレート等のアラルキルメタクリレート又はアクリレート;ブトキシエチルメ タクリレート、ブトキシエチルアクリレート等のアルコキシアルキルメタクリレ ート又はアクリレート; N, Nージメチルアミノエチルメタクリレート、N, N 20 ージメチルアミノエチルアクリレート等のアミノアルキルメタクリレート又はア クリレート;ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコー ルモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のポリア ルキレングリコールモノアルキルエーテルのメタクリル酸エステル又はアクリル 酸エステル:ヘキサエチレングリコールモノフェニルエーテル等のポリアルキレ 25 ングリコールモノアリールエーテルのメタクリル酸エステル又はアクリル酸エス テル:イソボニルメタクリレート又はアクリレート:グリセロールメタクリレー ト又はアクリレート;2-ヒドロキシエチルメタクリレート又はアクリレート等 が例示できる。

29

光重合性不飽和結合を分子内に2個以上有するモノマーとしては、ビスフェノ ールAジメタクリレート、1, 4ープタンジオールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、 グリセロールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポ リエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリ 5 レート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパン トリメタクリレート、ペンタエリスルトールトリメタクリレート、ペンタエリス リトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールテトラメタクリレート、 ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ メタクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、1, 4 ーブタンジオールジ 10 アクリレート、1, 3ープチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコ ールジアクリレート、グリセロールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジ アクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコ ールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロー ルプロパントリアクリレート、ペンタエリスルトールトリアクリレート、ペンタ 15 エリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレー ト、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペン タアクリレート等が例示できる。これらの光重合性化合物は、単独で又は2種以 上を組み合わせて用いることができる。上記光重合性不飽和結合を有するオリゴ マーとしては、上記モノマーを適宜重合させて得られたものを用いることができ 20 る。

本発明の顔料分散レジスト組成物を構成する光重合開始剤としては、特に制限なく、例えば、ベンゾフェノン、N, N'ーテトラエチルー4, 4'ージアミノベンゾフェノン、4ーメトキシー4'ージメチルアミノベンゾフェノン、ベンジル、2, 2ージエトキシアセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、 α ーヒドロキシイソブチルフェノン、チオキサントン、2ークロロチオキサントン、1ーヒドロキンシクロヘキシルフェニルケトン、1ーグアントラキノン、1ークロロアントラキノン、1ーグア

ントラキノン、2-エチルアントラキノン、1,4-ナフトキノン、1,2-ベンゾアントラキノン、1,4-ジメチルアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、トリアジン系光重合開始剤等が挙げられる。これらの光重合開始剤は単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

本発明の顔料分散レジスト組成物を構成する溶剤としては、上記に挙げた分散 媒体と同様のもので、好ましくは、常圧(1.013×10²kPa)における 沸点が100~220℃のエステル系有機溶剤、エーテル系有機溶剤、エーテル エステル系有機溶剤、ケトン系有機溶剤、芳香族炭化水素溶剤及び含窒素系有機 溶剤等である。

具体的には、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモ 10 ノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレング リコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエ チレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテ ル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチ ルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ 15 メチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル等のエーテル系有 機溶剤:エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコー ルモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセ テート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリ コールモノエチルエーテルアセテート等のエーテルエステル系有機溶剤;メチル 20 **イソブチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、δ-ブチロラクトン等** のケトン系有機溶剤;2ーヒドロキシプロピオン酸メチル、2ーヒドロキシプロ ピオン酸エチル、2ーヒドロキシー2ーメチルプロピオン酸エチル、3ーメチル -3-メトキシブチルプロピオネート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシ 25 プロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、蟻酸n-ア ミル等のエステル系有機溶剤;;N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホル ムアミド、N、Nージメチルアセトアミド等の含窒素系有機溶剤等を例示でき、 単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

15

20

これらの有機溶剤の中でも、溶解性、分散性、塗布性等の点で、ジェチレングリコールジメチルエーテル、ジェチレングリコールメチルエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、2ーヘプタノン、2ーヒドロキシプロピオン酸エチル、3ーメチルー3ーメトキシブチルプロピオネート、3ーメトキシプロピオン酸エチル、3ーエトキシプロピオン酸メチル、蟻酸nーアミル等が好ましく、より好ましくは、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートである。

さらに、これらの有機溶剤は、上記アルカリ可溶性樹脂の溶解性、顔料分散性、 10 塗布性等より、本発明の顔料分散レジスト組成物に使用される全有機溶媒中50 質量%以上であることが好ましく、70質量%以上含有させることがより好まし い。

なお、沸点が220℃以上の有機溶剤を多量に含有していると、塗布形成された塗膜をプレベークする際に有機溶剤が充分に蒸発せずに乾燥塗膜内に残存し、乾燥塗膜の耐熱性が低下するおそれがある。また、沸点100℃未満の有機溶剤を多量に含有していると、ムラなく均一に塗布することが困難になり、表面平滑性に優れた塗膜が得られなくなるおそれがある。

更に、本発明の顔料分散レジスト組成物には、必要に応じて、上述したもの以外のその他の光重合性化合物、熱重合禁止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の各種添加剤を適宜使用することができる。

次に、以上の材料を用いて本発明の顔料分散レジスト組成物を製造する方法を 説明する。

本発明の顔料分散レジスト組成物を製造する方法は、本発明の好ましい実施形態の一例であり、本発明ではこれに限定されるものではない。

25 先に記載した構成材料から、本発明の顔料分散レジスト組成物を製造するためには、顔料分散組成物に、光重合性化合物、光重合開始剤、皮膜形成用樹脂、必要に応じて有機溶剤、その他添加剤を加え、攪拌装置等を用いて攪拌混合する方法が利用できる。

本発明の顔料分散組成物は、顔料含有量が高くなっても良好な分散安定性と流

動性とを有し、それにより形成される皮膜は、顔料としてカーボンブラックを用 いる場合は、薄膜で隠ぺい力が大きく、絶縁性に優れるもの、顔料として有機顔 料を使用した場合は、高い透過率を有し、高いコントラストを有するものである。 従って、例えば、本発明の顔料分散組成物は、高い絶縁性が要求されるブラック マトリックスの材料、高い透過率及び高コントラストが要求されるカラーフィル ター用の顔料分散レジスト組成物として好適に使用できるものである。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に 限定されるものではない。なお特に断りのない限り、本実施例において「部」は 10 重量部を表す。

<カルボジイミド化合物の調製>

(調製例1)

15

還流冷却管、窒素導入管、攪拌棒、温度計を備えた四つロフラスコに、イソシ アネート基を有するカルボジイミド当量262のポリカルボジイミド化合物76. 3部、分子量2000のポリ (3-メチルペンチルアジペート) ジオール113. 7部、メチルジエタノールアミン4.5部を仕込み、約100℃で8時間反応さ せた。次いで、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(以下、P MACと略す) 291. 7部を仕込んで平均分子量約1000のカルボジイミ ド化合物1(固形分40質量%)を得た。 20

(調製例2)

環流冷却管、窒素導入管、攪拌棒、温度計を備えた四つ口フラスコに、イソシ アネート基を有するカルボジイミド当量316のポリカルボジイミド化合物50. 0部、分子量1000のポリ(3-メチルペンチルアジペート)ジオール115. 25 7部を仕込み、約100℃で5時間保持して、イソシアネート基と水酸基とを反 応させた。次いで、末端にカルボキシル基を有する分子量2000のポリカプロ ラクトンの開環重合物84.6部を仕込み、約100℃で2時間保持して、カル ボジイミド基とカルボキシル基とを反応させた後、PMAC375.5部を仕込

んで数平均分子量約4200、カルボジイミド当量2053のカルボジイミド化合物2(固形分40質量%)を得た。

(調製例3)

5 還流冷却管、窒素導入管、攪拌棒、温度計を備えた四つロフラスコに、イソシアネート基を有するカルボジイミド当量316のポリカルボジイミド化合物50.0部、分子量1000のポリ(3ーメチルペンチルアジペート)ジオール115.7部を仕込み、約100℃で5時間保持して、イソシアネート基と水酸基とを反応させた。次いで、末端にカルボキシル基を有する分子量2000のプロピレンオキサイドの開環重合物84.6部を仕込み、約100℃で2時間保持して、カルボジイミド基とカルボキシル基とを反応させた後、PMAC375.5部を仕込んで数平均分子量約4200、カルボジイミド当量2053のカルボジイミド化合物3(固形分40質量%)を得た。

15 (調製例4)

還流冷却管、窒素導入管、攪拌棒、温度計を備えた四つロフラスコに、イソシアネート基を有するカルボジイミド当量316のポリカルボジイミド化合物50.0部、分子量1000のポリ(3ーメチルペンチルアジペート)ジオール115.7部を仕込み、約100℃で5時間保持して、イソシアネート基と水酸基とを反応させた。次いで、末端にカルボキシル基を有する分子量2000の(メタ)アクリル系重合体84.6部を仕込み、約100℃で2時間保持して、カルボジイミド基とカルボキシル基とを反応させた後、PMAC375.5部を仕込んで数平均分子量約4200、カルボジイミド当量2053のカルボジイミド化合物4(固形分40質量%)を得た。

25

20

(調製例5)

環流冷却管、窒素導入管、攪拌棒、温度計を備えた四つロフラスコに、イソシアネート基を有するカルボジイミド当量322のポリカルボジイミド化合物(商品名「カルボジライドV-01」、日清紡社製、トルエン50%希釈物128.

7部、分子量1000のポリ(3-メチルペンチルアジペート)ジオール151. 5部、テトラブチルチタネート0.84部を仕込み、約100℃で3時間反応させた。次いで、 $\beta-$ ナフトエ酸17.7部を仕込み、約100℃で3時間保持して、カルボジイミド基とカルボキシル基とを反応させた後、PMAC169.2 部を仕込み、その後、250meshの網で網越しを行い、分子内に顔料吸着性を有する側鎖を有する化合物(顔料吸着性を有する側鎖含有カルボジイミド系化合物1、固形分50質量%溶液)を得た。

(調製例6)

還流冷却管、窒素導入管、攪拌棒、温度計を備えた四つロフラスコに、イソシアネート基を有するカルボジイミド当量322のポリカルボジイミド化合物(商品名「カルボジライドV-01」、日清紡社製、トルエン50%希釈物128.7部、分子量1000のポリ(3-メチルペンチルアジペート)ジオール151.5部、テトラブチルチタネート0.84部を仕込み、約100℃で3時間反応させた。次いで、2-カルボキシピラジン13.0部を仕込み、約100℃で3時間保持して、カルボジイミド基とカルボキシル基とを反応させた後、PMAC159.8部を仕込み、その後、250meshの網で網越しを行い、分子内に顔料吸着性を有する側鎖を有する化合物(顔料吸着性を有する側鎖含有カルボジイミド系化合物2、固形分50質量%溶液)を得た。

20

25

10

15

(調製例7)

還流冷却管、窒素導入管、攪拌棒、温度計を備えた四つロフラスコに、イソシアネート基を有するカルボジイミド当量316のポリカルボジイミド化合物50.0部、分子量1000のポリ(3-メチルペンチルアジペート)ジオール115.7部を仕込み、約100℃で5時間保持して、イソシアネート基と水酸基とを反応させた。次いで、末端にカルボキシル基を有する分子量2000のポリカプロラクトンの開環重合物84.6部を仕込み、約100℃で2時間保持して、カルボジイミド基とカルボキシル基とを完全に反応させた。更に、フタロシアニンブルーのスルホン化物75.5gを仕込み、約100℃でカルボジイミド基とスル

ホン酸基とが完全に反応するまで反応させた後、PMAC325.8部を仕込んで、分子内に顔料吸着性を有する側鎖とポリエステル側鎖とを有する化合物(顔料吸着性を有する側鎖含有カルボジイミド系化合物3、固形分50質量%溶液)を得た。

5

10

15

20

25

(調製例8)

還流冷却管、窒素導入管、攪拌棒、温度計を備えた四つロフラスコに、イソシアネート基を有するカルボジイミド当量316のポリカルボジイミド化合物50.0部、分子量1000のポリ(3ーメチルペンチルアジペート)ジオール115.7部を仕込み、約100℃で5時間保持して、イソシアネート基と水酸基とを反応させた。次いで、末端にカルボキシル基を有する分子量2000のポリカプロラクトンの開環重合物84.6部を仕込み、約100℃2時間保持して、カルボジイミド基とカルボキシル基とを完全に反応させた。さらに、βーナフトエ酸19.9gを仕込み、約100℃でカルボジイミド基とカルボキシル基とを完全に反応するまで反応させた後、PMAC270.2部を仕込んで、分子内に顔料吸着性を有する側鎖とポリエステル側鎖とを有する化合物(顔料吸着性を有する側鎖含有カルボジイミド系化合物4、固形分50質量%溶液)を得た。

(調製例9)

還流冷却管、窒素導入管、攪拌棒、温度計を備えた四つロフラスコに、イソシアネート基を有するカルボジイミド当量316のポリカルボジイミド化合物50.0部、分子量1000のポリ(3ーメチルペンチルアジペート)ジオール115.7部を仕込み、約100℃で5時間保持して、イソシアネート基と水酸基とを反応させ、次いで、末端にカルボキシル基を有する分子量2000のプロピレンオキサイドの開環重合物84.6部を仕込み、約100℃で2時間保持して、カルボジイミド基とカルボキシル基とを反応させた。次いで、末端にカルボキシル基を有する分子量2000のプロピレンオキサイドの開環重合物84.6部を仕込み、約100℃で2時間保持して、カルボジイミド基とカルボキシル基とを完全に反応させた。さらに、βーナフトエ酸19.9gを仕込み、約100℃でカル

ボジイミド基とカルボキシル基とを完全に反応するまで反応させた後、PMAC 270.2部を仕込んで、分子内に顔料吸着性を有する側鎖とポリエーテル側鎖 とを有する化合物 (顔料吸着性を有する側鎖含有カルボジイミド系化合物 5、固 形分50質量%溶液)を得た。

5

10

15

20

(調製例10)

還流冷却管、窒素導入管、攪拌棒、温度計を備えた四つ口フラスコに、イソシ アネート基を有するカルボジイミド当量316のポリカルボジイミド化合物50. 0部、分子量1000のポリ(3-メチルペンチルアジペート)ジオール115. 7部を仕込み、約100℃で5時間保持して、イソシアネート基と水酸基とを反 応させた。次いで、末端にカルボキシル基を有する分子量2000の(メタ)ア クリル系重合体84. 6部を仕込み、約100℃で2時間保持して、カルボジイ ミド基とカルボキシル基とを完全に反応させた。さらに、βーナフトエ酸19. 9gを仕込み、約100℃でカルボジイミド基とカルボキシル基とを完全に反応 するまで反応させた後、PMAC270.2部を仕込んで、分子内に顔料吸着性 を有する側鎖とポリアクリル側鎖とを有する化合物(顔料吸着性を有する側鎖含 有カルボジイミド系化合物6、固形分50質量%溶液)を得た。

(調製例11)

還流冷却管、窒素導入管、攪拌棒、温度計を備えた四つ口フラスコに、イソシ アネート基を有するカルボジイミド当量316のポリカルボジイミド化合物50. 〇部、分子量1000のポリ(3-メチルペンチルアジペート)ジオール115. 7部を仕込み、約100℃で5時間保持して、イソシアネート基と水酸基とを反 応させた。次いで、末端にカルボキシル基を有する分子量2000の(メタ)ア クリル系重合体84.6部を仕込み、約100℃で2時間保持して、カルボジイ 25 ミド基とカルボキシル基とを完全に反応させた。さらに、下記式で表されるアン トラキノン誘導体32.5gを仕込み、約100℃でカルボジイミド基とカルボ キシル基とを完全に反応するまで反応させた後、PMAC282.8部を仕込ん で、分子内に顔料吸着性を有する側鎖とポリアクリル側鎖とを有する化合物(顔

料吸着性を有する側鎖含有カルボジイミド系化合物7、固形分50質量%溶液)を得た。

10 <顔料分散組成物の調製>

実施例1~20

15

20

25

顔料としてC. I. ピグメントレッド242(比表面積90m 2 /g)、ピグメントブラック 7、ピグメントグリーン36、ピグメントレッド254、カルボジイミド基を有するカルボジイミド化合物として、カルボジイミド化合物1~4、顔料吸着性を有する側鎖含有カルボジイミド系化合物1~7、カルボジイミド基と反応する官能基を有し且つ顔料表面に吸着性を有する、色剤誘導体及び色剤中間体として、 β -ナフトエ酸、2-カルボキシピラジン、スルホン酸基を1個有するフタロシアニン誘導体、スルホン酸基を1個有するアントラキノン誘導体、分散媒体としてPMACを用いて、表1、表2の組成の構成となるように、ビーズミルで1昼夜、温度60℃の温度で混練し、実施例1~20の顔料分散組成物を得た。

比較例1~8

顔料としてC. I. ピグメントレッド242 (比表面積90m²/g)、ピグメントブラック7、ピグメントグリーン36、ピグメントレッド254、顔料分散剤としてソルスパースS24000 (商品名、ゼネカ社製)、色剤誘導体及び色剤中間体として、スルホン酸基を1個有するフタロシアニン誘導体、スルホン酸基を1個有するアントラキノン誘導体、分散媒体としてPMACを用いて、表1、表2の組成の構成となるように、ビーズミルで1昼夜、温度60℃の温度で

混練し、比較例1~8の顔料分散組成物を得た。

<評価試験>

(顔料分散性)

5 実施例1~5、実施例11、実施例12、比較例1、比較例8の各顔料分散組成物について、B型粘度計を用いて25℃における粘度(初期粘度)を測定し、 顔料分散性を評価した。評価結果は表1、表2に示す。

(分散安定性1)

10 実施例1~5、実施例11、実施例12、比較例1、比較例8の各額料分散組成物について、40℃の恒温室に7日間保存した後、B型粘度計を用いて25℃における粘度(経時粘度)を測定し、分散安定性を評価した。評価結果は表1、表2に示す。

15 (分散安定性2)

実施例1~20、比較例1~8の各顔料分散組成物をそれぞれガラス瓶に採り、密栓して室温で7日保存した後の状態を下記評価基準に従って評価した。この結果は表1、表2に示す。

評価基準

20 A: 増粘、沈降物が共に認められない。

B:軽く振盪すると元に戻る程度の増粘や沈降物が認められる。

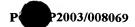
C:強く振盪しても元に戻らない程度の増粘や沈降物が認められる。

(ブリード性)

25 顔料誘導体、色素誘導体を使用している実施例6~10、比較例3~7の各顔料 分散組成物に、水を入れ混合した後、水を抽出し、水が着色しているかどうか下 記評価基準に従って評価した。この結果は表1、表2に示す。

評価基準

A:着色がない。



B:ほとんど着色がない。

C:着色がある。

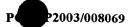


表1

	Æ	T																			
		7	1	1	1	16	1	I	1	ı	1	ı	i	0.39	2.8	80.81	100	I	1	ပ	ပ
		9	I	1	16	1	1	l	-	_	1	1	0.76	ļ	2.4	80.84	100	1	ı	ပ	ပ
5		2	1	1	16	1	I	I	1	1	-	1	1.14	I	3.6	79.26	100	_	1	A	ပ
	比較例	4	1	20		ı	ı	l	1	-	1	-	0.95	ŀ	3.0	76.05	100	l	-	ပ	O
		3	ı	20	_	I	1	l	l	_	1	i	1.44	1	4.5	74.06	100	I	ı	۷	ပ
		2	ı	50	1	1	1	1	ı	1	ı	1	1	I	0.9	82.0	100	_	ì	ပ	1
10		-	16	1	ı	1	1	l	į	_	1]	1	6.4	77.6	100	>50poise		ပ	ı
		9	1	ı	1	16	1	7.0	ŀ	-	ı	1	l	0.39	ı	76.61	100	-	1	A	A
		6	ı	ı	16	1	ı	6.0	I	_	1	ı	0.76	1	1	77.24	. 100	1	J	٧	A
15		8	1	1	16	1	l	9.0	l	1	ı	1	1.14	_	ı	73.86	100	-	1	٨	A
-		7	1	20	_	1	ı	7.5	1	_	ı	1	0.95	l	l	71.55	100	l	_	Α	A
	実施例	9	ı	20	1	ı	ı	11.3	l	_	1	1	1.44	1	1	67.26	100	1	1	Α	A
	献	5	16	1	-	1	ı	I	I	16	1	8.0	. 1	1	_	67.2	100	14.0cp	20.0ср	٨	1
20		4	16	1	ı	I	I	1	ı	16	8.0	j	ı	1	1	67.2	100	15.0cp	21.2cp	Α	ı
		3	16	ı	-	1	1	l	16	ı	0.8	ı	ı	1	ì	67.2	100	25.0cp	37.5cp	٨	1
		2	16	ı	ı	1	-	16	l	1	0.8	ı	I	Ī	-	67.2	100	23.0cp	35.0cp	٧	1
			16	1	ı	1	16	I	I	1	0.8	ı	l	1	-	67.2	100	20.0cp	50.0cp	٨	1
25			C. I. ピグメントレッド242	ピグメントブラック7(中性)	ピグメントグリーン36	ピグメントレッド254	カルボジイミド化合物1 (固形分40質量%)	カルボジイミド化合物2 (ポリエステル鎖、 固形分40質量%)	カルボジイミド化合物3 (ポリエーテル鎖、 固形分40質量%)	カルボジイミド化合物4 (ポリアクリル鎖、 固形分40質量%)	8ーナフトエ酸	2ーカルボキシピラジン	分子中に1個のスルホン酸 基を有する フタロシアニン誘導体	分子中に1個のスルホン酸 基を有する アントラキノン誘導体	ソルスパース24000	PMAC	슘計	郭 初期粘度	価 40°C、7日後の粘度	試 分散安定性	類 ブリード性

差替え用紙 (規則26)

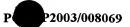


表 2

1																				
	比較例	æ	16.0	1	ı	ı	1	ı	1	1	1	ı	ı	4.8	79.2	100.0	50poise		O	O
5		20	16.0	I	1	l	l	l	ı	ı	I	9.6	ı	ı	74.4	100.0	1	ı	∢	ı
		19	16.0	I	j	١	ì	1	I	i	9.6	I	1	1	74.4	100.0	1	ı	٨	1
		18	16.0	ı	ı	ı	ı	ı	ì	9.6	ı	I	ı		74.4	100.0	Ι	ı	A	J
10		17	١	l	1	16.0	.1	1	1	1	ı	ŀ	6.4	ì	78.6	100.0	1	1	A	A
	実施例	16	1	ı	16.0	1	1		6.4	I	i	1	I	I	78.6	100.0	1	1	A	٧
	寒	15	1	l	16.0	l	ı	1	9.6	1	1	I	1		74.4	100.0	I	i	Α	А
		14	1	20.0	ı	1	1	ı	8.0	1	-	_	1		72.0	100.0	1	j	Α	A
15		13	1	20.0	1	1	I	I	12.0	-	_	_	-	1	68.0	100.0	-	ı	А	А
		12	16.0	ì	i	•	١	9.6	1	١	i	1	ì	1	74.4	100.0	15cp	30cp	А	i
		11	16.0	ļ	ı		9.6		1	1	-	1	j	1	74.4	100.0	20cp	50cp	Α	1
20			C. I. ピグメントレッド242	ピグメントブラック7(中性)	ピゲメントグリーン36	ピグメントレッド254	顏料吸着部側鎖含有化合物1(固形分50質量%)	顏料吸着部側鎖含有化合物2(固形分50質量%)	顏料吸着部側鎖含有化合物3(固形分50質量%)	顏料吸着部側鎖含有化合物4(固形分50質量%)	顔料吸着部側鎖含有化合物5(固形分50質量%)	顏料吸着部側鎖含有化合物6(固形分50質量%)	顔料吸着部側鎖含有化合物7(固形分50質量%)	ソルスパース24000			初期粘度	40℃、7日後の粘度	分散安定性	ブリード性
			C. I. E	ピグメ	ピグメ	ピグメ	顏料吸	顔料吸	顏料吸	顏料吸	顔料吸	顏料吸	顏料吸	ソルス	PMAC	企料	_		200	

差替え用紙 (規則26)

なお、表1及び表2において、組成を表す数値の単位は、「部」である。

< 実施例1~5、8~12、15~20、比較例1、5~8のカラーフィルター 用の顔料分散レジスト組成物>

5 高速攪拌機を用いて、実施例 $1\sim5$ 、 $8\sim12$ 、 $15\sim20$ 、比較例1、 $5\sim8$ 0額料分散組成物と他の材料とを表3の組成になるように均一に混合した後、孔径 3μ mのフィルターで濾過し、実施例 $1\sim5$ 、 $8\sim12$ 、 $15\sim20$ 、比較例1、 $5\sim8$ のカラーフィルター用の額料分散レジスト組成物を得た。

10 <評価試験>

(分散安定性)

実施例 $1\sim5$ 、 $8\sim12$ 、 $15\sim20$ 、比較例1、 $5\sim8$ のカラーフィルター用の顔料分散レジスト組成物をそれぞれガラス瓶に採り、密栓して室温で7日保存した後の状態を下記評価基準に従って評価した。結果を表3に示す。

15 評価基準

25

A: 増粘、沈降物が共に認められない。

B:軽く振盪すると元に戻る程度の増粘や沈降物が認められる。

C:強く振盪しても元に戻らない程度の増粘や沈降物が認められる。

20 (レジストパターンの現像性)

上記分散安定性でA又はBの評価の得られた、カラーフィルター用の顔料分散 レジスト組成物をスピンコーターにて膜厚 $1 \mu m$ になるようにガラス基板上に塗布し、100 $\mathbb C$ で3分間プレベークした。得られた塗膜を、0.15% $\mathbb M$ \mathbb

A:30秒以内に完全に除去できる。

B:30秒を超えて60秒以内に完全に除去できる。

C:60秒を超えても完全に除去できない。

<ブラックマトリックス用の顔料分散レジスト組成物の調製>

<評価試験>

5

(分散安定性)

実施例6、7、13,14、比較例2~4のブラックマトリックス用の顔料分 10 散レジスト組成物をそれぞれガラス瓶に採り、密栓して室温で7日保存した後の 状態を下記評価基準に従って評価した。評価結果は、表4に示す。

評価基準

A: 増粘、沈降物が共に認められない。

B:軽く振盪すると元に戻る程度の増粘や沈降物が認められる。

15 C:強く振盪しても元に戻らない程度の増粘や沈降物が認められる。

(レジストパターンの光学濃度(OD値))

上記分散安定性でA又はBの評価の得られた、ブラックマトリックス用の顔料分散レジスト組成物をスピンコーターを用いて膜厚 1μ mになるようにガラス基板上に塗布し、100℃で3分間プレベークした後、高圧水銀灯で露光し、更に230℃で30分間ポストベークを行い、ベタ部のみで形成されたレジストパターンを得た。得られた各ベタ部のレジストパターンの光学濃度(OD値)をマクベス濃度計(TD-931、商品名、マクベス社製)で測定した。評価結果を表4に示す。

25

20

(レジストパターンの抵抗値)

上記の方法から得られたレジストパターンの表面抵抗値を抵抗測定器 (R8340/8340A、商品名、アドバンテスト社製)で測定した。評価結果は表 4に示す。

(レジストパターンの現像性)

上記分散安定性でA又はBの評価の得られた、ブラックマトリックス用の顔料分散レジスト組成物をスピンコーターにて膜厚 $1~\mu$ mになるようにガラス基板上に塗布し、1~0~0Cで3分間プレベークした。得られた塗膜を、0.~1~5%Na $_2$ CO $_3$ 水溶液を使用して現像し、未硬化部分のレジスト組成物が完全に除去できるまでの時間から現像性を評価した。評価結果を表4に示す。

A:30秒以内に完全に除去できる。

B:30秒を超えて60秒以内に完全に除去できる。

10 C:60秒を超えても完全に除去できない。

15

5

20





来 3

| 18 19 20 1 5 6 7 8 | 1 1 1 1 1 1 | 1 1 1 1 | 1 1 1 1 1 | 1 1 1

 | 1 1
 | 1
 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1
 | | -+ | - | + | -+ | | ፗ | ပ | |
|--------------------|-----------------------------|--|---
--

--
--|---
--|---|---|---|---|---|--|--|--|--|---|-------------------
--|--|--|-------------------|--|---|---|--|---|---|
| 18 19 20 1 5 | 1 1 1 1 | 1 1 1 | 1 1 1 | 1 1

 | 1
 | 1
 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | ıl | . 1 | . I | - 1 | . 1 | . 1 |
 | \circ | - 1 | | | $\neg T$ | $-\mathbf{T}$ | \overline{a} | \neg | |
| 18 19 20 1 5 | | 1
i | 1 1 | 1 1

 | 1
 | 1
 | 1 | <u> </u> | 1 | ı | . | $\overline{}$ | | <u>'</u> | 1 | 1 | Ц | 1 |
 | 440 | | 6.9 | 3.0 | 의 | 5.1 | 의 | ပ | ı |
| 18 19 20 1 | 1 1 | 1 | 1 | 1

 | 1
 | 1
 | ı | ٦ | | _ | 1 | 1 | 1 | 1 | ı | 1 | I | 1 | 44.0
 | ı | ı | 6.9 | 300 | 2 | 45.1 | 8 | ပ | ı |
| 18 19 | 1 | 1 | 1 | 1

 | 1
 | 1
 | _ | | 1 | ı | ı | ı | 1 | ı | 1 | ı | ı | 44.0 | ı
 | ı | ı | 6.9 | 3.0 | <u>-</u> | 45.1 | 2 | 4 | |
| 18 19 | 1 | 1 | i | Ш

 | _
 | <u> </u>
 | 1 | ı | i | ١ | ı | ı | ı | 1 | ı | I | 44.0 | ı | 1
 | 1 | ı | 6.9 | 3.0 | 9 | 45.1 | 2 | ပ | 1 |
| 18 | 1 | | ١, ١ |

 | <u> </u>
 | 1
 | 1 | ı | I | 1 | 1 | 1 | 1 | ı | ١ | 44.0 | I | I | ı
 | 1 | ı | 6.9 | 9:0 | 9 | 45.1 | 8 | ∢ | 0 |
| \dashv | ارا | _ | 1 | 1

 | 1
 | 1
 | ı | 1 | 1 | ı | ı | 1 | 1 | ١ | 44.0 | ı | ı | 1 | 1
 | 1 | 1 | 6.9 | 3.0 | 9 | 45.1 | | ⋖ | ∢ |
| | | 1 | 1 | 1

 | 1
 | ١
 | 1 | ı | ı | ı | 1 | ı | ı | 44.0 | 1 | ı | - | ı | ı
 | ı | ı | 6.9 | 99 | 0: | 45.1 | 2 | 4 | 0 |
| = | ı | 1 | 1 | 1

 | 1
 | 1
 | 1 | ١ | I | I | 1 | I | 44.0 | 1 | 1 | ı | i | 1 | 1
 | ı | 1 | 6.9 | 3.0 | $\overline{}$ | _ | 9 | A | m |
| 9 | - | 1 | 1 | 1

 | 1
 | 1
 | ı | 1 | ı | 1 | I | 44.0 | 1 | 1 | 1 | ı | J | I | ı
 | 1 | ı | 6.9 | 3.0 | 9 | 45.1 | 8 | 4 | В |
| 15 | | 1 | 1 | 1

 | 1
 | 1
 | ŀ | ı | I | l | 44.0 | ı | 1 | ı | ı | ì | 1 | ı | ı
 | ı | ı | 6.9 | 3.0 | 9 | 45.1 | 8 | ⋖ | В |
| 12 | ı | 1 | 1 | ı

 | 1
 | ı
 | 1 | ı | 1 | 44.0 | 1 | 1 | ı | ı | ı | ı | 1 | ı | ı
 | ī | 1 | 6.9 | 3.0 | 9 | 45.1 | 9 | ⋖ | B |
| = | ı | <u> </u> | <u> </u> | 1

 | 1
 | ı
 | 1 | I | 44.0 | I | - | ı | I | 1 | ı | ı | - | _ | l
 | ı | i | 6.9 | 3.0 | 0: | 45.1 | 8 | ∢ | В |
| 2 | 1 | 1 | 1 | 1

 | 1
 | 1
 | i | 44.0 | 1 | l | 1 | ı | - | 1 | I | ı | I | _ | ı
 | ı | ı | 6.9 | 3.0 | 1.0 | 45.1 | 9 | ∢ | В |
| 6 | 1 | 1 | ı |

 | 1
 | i
 | 44.0 | I | 1 | ı | I | 1 | - | ı | _ | 1 | I | ı | ì
 | 1 | ı | 6.9 | 3.0 | 1.0 | 45.1 | 9 | 4 | 8 |
| 8 | ١ | <u>'</u> | 1 | 1

 | 1
 | 44.0
 | 1 | 1 | I | Ι | 1 | I | l | I | _ | 1 | I | ı | 1
 | 1 | 1 | 6.9 | 3.0 | 1.0 | 45.1 | 5 | A | 8 |
| 2 | _ | 1 | 1 | 1

 | 44.0
 | ı
 | ı | ı | I | ı | - | 1 | I | l | _ | ı | ı | ı | I
 | ı | ı | 6.9 | 3.0 | 1.0 | 45.1 | 9 | A | В |
| 4 | | ı | ı | 44.0

 | 1
 | ı
 | 1 | ı | ı | 1 | ı | 1 | ı | _ | _ | 1 | 1 | I | ı
 | ı | ı | 6.9 | 3.0 | 1.0 | 45.1 | 8 | A | В |
| က | | | 44.0 | 1

 | 1
 | 1
 | ı | ı | ı | ı | 1 | ı | - | 1 | - | - | 1 | I | 1
 | i | 1 | 6.9 | 3.0 | 1.0 | 45.1 | 5 | A | ٧ |
| 2 | 1 | 44.0 | 1 | 1

 | 1
 | 1
 | 1 | ı | ı | ı | I | I | - | I | 1 | _ | - | ı | 1
 | ı | ı | 6.9 | 3.0 | 1.0 | 45.1 | 9 | A | В |
| - | 44.0 | ı | 1 | 1

 | 1
 | 1
 | ı | ١ | 1 | ı | - | 1 | I | ı | 1 | I | - | l | -
 | ı | ı | 6.9 | 3.0 | 1.0 | 45.1 | 100 | m | В |
| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 退 実施例4

 | 系 実施例5
 | 実施例8
 | 実施例9 | | 実施例11 | 実施例12 | | | | | 実施例19 | 実施例20 | 比較例1 | 比較包5 | 比較例6
 | 比較例7 | 比較例8 | A/MAA共重合体 | ЕНА | ቭキュア907 | MEA | | 評 分散安定性 | 現像性 |
| | 3 4 5 8 9 10 11 12 15 16 17 | 1 2 3 4 5 8 9 10 11 12 15 16 17 44.0 — — — — — — — — — — | 1 2 3 4 5 8 9 10 11 12 15 16 17 18 44,0 - | 東施例1 4 5 8 9 10 11 12 15 16 17 18 実施例2 - <td>実施例1 4 6 8 9 10 11 12 15 16 17 18 実施例2 -<td>実施例1 44.0 - <</td><td>44.0 —</td><td>実施例: 4 5 8 9 10 11 12 15 16 17 18 実施例: 44.0 -</td><td>実施例1 44.0 - <</td><td>実施例1 4 5 8 9 10 11 12 15 16 17 18 実施例1 44.0 -</td><td>実施例1 4 5 8 9 10 11 12 15 16 17 18 実施例1 44.0 —</td><td>実施例1 4 5 8 9 10 11 12 15 16 17 18 実施例1 44.0 -</td><td>実施例1 44.0 -<</td><td>実施例1 44.0 — — — — — — —
 — —<</td><td>実施例1 44.0 —<</td><td>実施例1 44,0 —<</td><td>実施例1 44.0 — — — — — — — — — — — — — — — — — — —</td><td>実施例1 44.0 </td><td>実施例1 44.0 —<</td><td> 1 2 3 4 5 8 9 10 11 12 15 16 17 18 901</td><td>美施例1 44,0 -<</td><td>実施例1 44.0 </td><td>44.0 —</td><td>実施例1 4 5 8 9 10 11 12 15 16 17 18 実施例1 44.0 —</td><td>実施例: 4 5 8 9 10 11 12 15 16 17 18 実施例: 44.0 —</td><td>実施例1 44.0 —<</td><td>実施例:1 2 3 4 6 8 9 10 11 12 16 17 18 実施例:2 -
 - -</td><td>実施例1 4 6 8 9 10 11 12 16 17 18 実施例2 </td></td> | 実施例1 4 6 8 9 10 11 12 15 16 17 18 実施例2 - <td>実施例1 44.0 - <</td> <td>44.0 —</td> <td>実施例: 4 5 8 9 10 11 12 15 16 17 18 実施例: 44.0 -</td> <td>実施例1 44.0 - <</td> <td>実施例1 4 5 8 9 10 11 12 15 16 17 18 実施例1 44.0 -</td> <td>実施例1 4 5 8 9 10 11 12 15 16 17 18 実施例1 44.0 —</td> <td>実施例1 4 5 8 9 10 11 12 15 16 17 18 実施例1 44.0 -</td> <td>実施例1 44.0 -<</td> <td>実施例1 44.0 —<</td> <td>実施例1 44.0 —
 — —<</td> <td>実施例1 44,0 —<</td> <td>実施例1 44.0 — — — — — — — — — — — — — — — — — — —</td> <td>実施例1 44.0 </td> <td>実施例1 44.0 —<</td> <td> 1 2 3 4 5 8 9 10 11 12 15 16 17 18 901</td> <td>美施例1 44,0 -<</td> <td>実施例1 44.0 </td> <td>44.0 —</td> <td>実施例1 4 5 8 9 10 11 12 15 16 17 18 実施例1 44.0 —</td> <td>実施例: 4 5 8 9 10 11 12 15 16 17 18 実施例: 44.0 —</td> <td>実施例1 44.0 —<</td> <td>実施例:1 2 3 4 6 8 9 10 11 12 16 17 18 実施例:2 -</td> <td>実施例1 4 6 8 9 10 11 12 16 17 18 実施例2 </td> | 実施例1 44.0 -
- < | 44.0 — | 実施例: 4 5 8 9 10 11 12 15 16 17 18 実施例: 44.0 - | 実施例1 44.0 - < | 実施例1 4 5 8 9 10 11 12 15 16 17 18 実施例1 44.0 - | 実施例1 4 5 8 9 10 11 12 15 16 17 18 実施例1 44.0 — | 実施例1 4 5 8 9 10 11 12 15 16 17 18 実施例1 44.0 - | 実施例1 44.0 -< | 実施例1 44.0 —< | 実施例1 44.0 —< | 実施例1 44,0 —< | 実施例1 44.0 — — — — — — — — — — — — — — — — — — — | 実施例1 44.0 | 実施例1 44.0 —
 — —< | 1 2 3 4 5 8 9 10 11 12 15 16 17 18 901 | 美施例1 44,0 -< | 実施例1 44.0 | 44.0 — | 実施例1 4 5 8 9 10 11 12 15 16 17 18 実施例1 44.0 — | 実施例: 4 5 8 9 10 11 12 15 16 17 18 実施例: 44.0 — | 実施例1 44.0 —< | 実施例:1 2 3 4 6 8 9 10 11 12 16 17 18 実施例:2 - | 実施例1 4 6 8 9 10 11 12 16 17 18 実施例2 |

表 4

			4	1	1	1	1	1	I	40.0	5.6	2.4	0.9	51.1	100.0	ပ	ı	1	1
5		比較例	3	1	ı	ı	i	1	40.0	-	5.6	2.4	6.0	51.1	100.0	В	3.8	1×10 ⁵	O
	·組成物		2	1	ı	ļ	1	40.0		1	5.6	2.4	6.0	.51.1	100.0	၁	l	Į	1
10	ブラックマトリックス用の顔料分散レジスト組成物		14		1	l	40.0	Ì	1		5.6	2.4	8.0	51.2	100.0	А	3.8	≥1×10 ¹³	æ
15	クマトリックス用の	実施例	13	_	ļ	40.0		1	1	-	5.6	2.4	8.0	51.2	100.0	¥	3.9	≥1×10 ¹³	8
	ブラッ	海	7	1	40.0	•	i	-	I		5.6	2.4	8.0	51.2	100.0	A	3.8	≥1×10 ¹³	В
20			9	40.0	1	L	J	1	ı		5.6	2.4	0.8	51.2	100.0	A	3.9	≥1×10 ¹³	В
25				実施例6	実施例7	実施例13	実施例14	比較例2	比較例3	比較例4	BMA/MAA共重合体	HA	イルガキュア907	EA		分散安定性	OD値	抵抗值	現像性
•								金	を		BMA	DPEHA	111	PGMEA	中野			审	

なお、表3及び表4において、BMA/MAA共重合体は、ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体を表し、DPEHAは、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートを表し、イルガキュア907は、2ーメチルー1 [4ー(メチルチオ)フェニル]ー2ーモルフォリノプロパンー1ーオン(商品名、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)を表し、PGMEAは、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを表す。また、組成を表す数値の単位は、「部」である。

産業上の利用可能性

10 本発明の顔料分散組成物は、上述の構成からなり、流動性、分散安定性が良好であるため、印刷インキ、塗料、液晶カラーフィルター用或は液晶ブラックマトリックス用の顔料分散レジスト組成物、インクジェット用インキ、筆記具用インキ、リボンインキ、液体現像剤等に好適に適用できるものである。

請求の範囲

- 1. カルボジイミド基と反応する官能基を有し且つ顔料表面に吸着性を有する、 顔料誘導体、顔料中間体、色素誘導体及び色素中間体からなる群より選択される 少なくとも1種と、カルボジイミド基を少なくとも1つ有するカルボジイミド化 合物とを用いて、顔料を分散させた ことを特徴とする顔料分散組成物。
- 2. 前記顔料誘導体、顔料中間体、色素誘導体及び色素中間体からなる群より選 10 択される少なくとも1種と、前記カルボジイミド化合物との混合物を用いて、顔料を分散させた
 - ことを特徴とする請求の範囲第1項記載の顔料分散組成物。
- 3. 前記顔料誘導体、顔料中間体、色素誘導体及び色素中間体からなる群より選 15 択される少なくとも1種と、前記カルボジイミド化合物とを予め反応させて、顔料吸着性を有する側鎖を分子内に導入したカルボジイミド系化合物を用いて、顔料を分散させた
 - ことを特徴とする請求の範囲第1項記載の顔料分散組成物。
- 20 4. 前記カルボジイミド化合物は、分子内にポリエステル側鎖、ポリエーテル側鎖、ポリエーテルポリエステル側鎖及びポリアクリル側鎖からなる群より選択される少なくとも1つの側鎖を有するものである
 - ことを特徴とする請求の範囲第1~3項のいずれかに記載の顔料分散組成物。
- 25 5. 前記カルボジイミド化合物は、カルボジイミド当量が100~50000
 ものである
 - ことを特徴とする請求の範囲第1~4項のいずれかに記載の顔料分散組成物。
 - 6. 前記顔料誘導体、顔料中間体、色素誘導体及び色素中間体からなる群より選

択される少なくとも1種が有するカルボジイミド基と反応する官能基は、カルボ キシル基、スルホン酸基又は燐酸基である

ことを特徴とする請求の範囲第1~5項のいずれかに記載の顔料分散組成物。

- 5 7. 前記顔料中間体が、ナフトエ酸及び2-カルボキシピラジンからなる群より される少なくとも1種であり、前記色素中間体が、カルボジイミド基と反応する 官能基を有する色素残基である
 - ことを特徴とする請求の範囲第1~6項のいずれかに記載の顔料分散組成物。
- 8. 前記顔料が、染料レーキ顔料、アゾ系顔料、ベンズイミダゾロン系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、インジゴ系顔料、チオインジコ系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、イソインドリノン系顔料、ニトロ系顔料、ニトロ系顔料、ニトロ系顔料、フラバンスロン系顔料、キノフタロン系顔料、ピランスロン系顔料及びインダンスロン系顔料からなる群よりされる少なくとも1種の顔料であって、前記顔料誘導体が、該顔料の誘導体であることを特徴とする請求の範囲第1~6項のいずれかに記載の顔料分散組成物。
- 9. 前記顔料誘導体としてカルボジイミド基と反応する官能基を有するフタロシ 20 アニン系顔料誘導体を用いて、カーボンブラック及びフタロシアニン系顔料から なる群より選択される少なくとも1種の顔料を分散させた ことを特徴とする請求の範囲第1~6項のいずれかに記載の顔料分散組成物。
- 10.請求項1~9のいずれかに記載の顔料分散組成物を含有する ことを特徴とする顔料分散レジスト組成物。
 - 11. カルボジイミド基と反応する官能基を有し且つ顔料表面に吸着性を有する、 顔料誘導体、顔料中間体、色素誘導体及び色素中間体からなる群より選択される 少なくとも1種と、カルボジイミド基を少なくとも1つ有するカルボジイミド化

合物とを反応させて、顔料吸着性を有する側鎖を分子内に導入したカルボジイミ ド系化合物である

ことを特徴とする顔料処理用化合物。

A. CLASS Int.	SIFICATION OF SUBJECT MATTER C1 ⁷ C09B67/00, 67/20, 67/46, G	02B5/20	
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both na	tional classification and IPC	
B. FIELD	S SEARCHED		
Minimum do Int.	ocumentation searched (classification system followed to CL CD	oy classification symbols) 02B5/20	
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the	extent that such documents are included	in the fields searched
	ata base consulted during the international search (nam. US (STN), REGISTRY (STN)	e of data base and, where practicable, sear	ch terms used)
	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
Category*	Citation of document, with indication, where ap	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-356210 A (JSR Corp.) 26 December, 2001 (26.12.01), Full text (Family: none)		1-11
	JP 2002-201381 A (Sakata Inx 19 July, 2002 (19.07.02), Full text (Family: none)	Corp.),	1-11
Furth	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	
"A" docum conside "E" earlier date "L" docum cited to special "O" docum means "P" docum than th Date of the	categories of cited documents: ent defining the general state of the art which is not ered to be of particular relevance document but published on or after the international filing ent which may throw doubts on priority claim(s) or which is o establish the publication date of another citation or other reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or other ent published prior to the international filing date but later the priority date claimed actual completion of the international search	"T" later document published after the interpriority date and not in conflict with the understand the principle or theory und document of particular relevance; the considered novel or cannot be conside step when the document is taken alone document of particular relevance; the considered to involve an inventive step combined with one or more other such combination being obvious to a person document member of the same patent. Date of mailing of the international sear	ne application but cited to enlying the invention claimed invention cannot be red to involve an inventive claimed invention cannot be to when the document is documents, such a skilled in the art family
	eptember, 2003 (25.09.03)	. 21 October, 2003 (2	21.10.03)
	nailing address of the ISA/ nese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile N	o.	Telephone No.	



1	属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) 7 C09B67/00,67/20,67/4	6, G02B5/20	
	うった分野		
	砂小限資料(国際特許分類(IPC))C09B67/00,67/20,67/4	6, G02B5/20	
最小限容料以を	トの資料で調査を行った分野に含まれるもの		
401 PAG 17 60	アンダイン (地位下では フルビング に日 なれての ロベン		· [
国際調査で使用	目した電子データベース (データベースの名称、	調査に使用した用語)	
	JS (STN) STRY (STN)		
			
引用文献の	ると認められる文献 		関連する
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連すると	ときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP 2001-356210 A	(ジェイエスアール株式会社)	1-11
	2001.12.26,全文(ファ	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	
A	ID 2002-201281 A	(斗力力 /) / 力力性十分壮)	
A	JP 2002-201381 A 2002.07.19,全文(ファ		1-11
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
□ C欄の続き	 きにも文献が列挙されている。	────────────────────────────────────	
* 引用文献の		の日の後に公表された文献	
「A」特に関連	ッステーク 車のある文献ではなく、一般的技術水準を示す	「T」国際出願日又は優先日後に公表	
もの 「E」国際出願	頭日前の出願または特許であるが、国際出願日	出願と矛盾するものではなく、そ の理解のために引用するもの	発明の原理又は理論
以後にな	公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、	
	主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 くは他の特別な理由を確立するために引用する	の新規性又は進歩性がないと考え 「Y」特に関連のある文献であって、	
文献(5	里由を付す) よる開示、使用、展示等に言及する文献	上の文献との、当業者にとって	自明である組合せに
	頃日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	よって進歩性がないと考えられる「&」同一パテントファミリー文献	ລ ₉ ທ
国際調査を完了	了した日 25.09.03	国際調査報告の発送日 2	1.10.03
	の名称及びあて先	特許庁審査官(権限のある職員)	4H 3235
	国特許庁 (ISA/JP) 耶便番号100-8915	高木 茂樹 (二百	[]
	部千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101	内線 3441